ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; **M. BOURGEOIS**, répétiteur à l'École polytechnique
BOURGOIN, professeur à l'École de pharm.; **BOUTAN**, ingénieur des Mines
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l École des mines;
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLÈVE**, profess. à l'Université d'Upsal; **CUMENGE**, ingén. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; **DEBIZE**, ingénieur en chef des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; **DECAUX**, directeur des teintures des manuf. de l'État; **DEHÉRAIN**, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX prof. à l'Instit. agronom.; **DUPRÉ**, s.-dir. du labor. municipal; **DUQUESNAY**, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; **DE FORCRAND**, docteur ès sciences; **FUCHS**, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; **GIRARD**, directeur du laboratoire municipal
L. GODEFROY, professeur à l'École libre des hautes-études; **L. GRUNER**, inspecteur général des mines
Ch.-Er. GUIGNET, chargé du cours de **M. CHEVREUL** au Muséum d'Histoire naturelle
GUNTZ, maître de confer. à la Fac. des sciences de Nancy; **HENRIVAUX**, direc. de la manufact. des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; **JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chaussées, examin. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; **MEUNIER (STANISLAS)**, aide-natur. au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, professeur, directeur des laboratoires à l'Institut agronomique; **NIVOIT**, profess. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; **PARMENTIER**, profes. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; **PERSOZ** fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PORTES**, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; **ROSWAG**, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; **SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; **SCHLAGDENHAUFFEN**, prof. à l'École de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; **SOREL**, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; **TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; **VERNEUIL**, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharm.; **VINCENT**, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME III — LES MÉTAUX

13e CAHIER

PREMIÈRE PARTIE

LE BISMUTH ET SES COMPOSÉS

Par M. L. GODEFROY

Docteur ès sciences, Professeur de Chimie à l'École libre des Hautes-Études.

PARIS

Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1888

PREMIÈRE PARTIE

BISMUTH

LE BISMUTH ET SES COMPOSÉS

Par M. L. GODEFROY

Docteur ès sciences,

Professeur de Chimie à l'École libre des Hautes-Études.

BISMUTH

Bi

ÉQUIVALENT		POIDS ATOMIQUE
208	Schneider et Marignac.	208
207,8	Lœwe.	207,8
210	Dumas.	210

GÉNÉRALITÉS

Le bismuth était probablement connu des anciens, mais ils le confondaient avec le plomb et l'étain. Basile Valentin, en 1413, le signala pour la première fois dans les termes suivants : « L'antimoine est le bâtard du plomb, de même que « le wismuth, ou marcassite, est le bâtard de l'étain. »

Dans un traité d'Agricola, qui date d'au moins 1520, il est décrit comme étant bien connu en Allemagne et considéré comme un métal particulier. A la fin même du XVIIe siècle, on le prenait pour une espèce de plomb.

Etmuller distinguait trois espèces de plomb, savoir : le plomb proprement dit, l'étain et le bismuth; le bismuth était celui qui approchait le plus de l'argent.

En 1707, Lemery le considère comme un métal particulier, et essaie inutilement d'obtenir avec cette substance des végétations analogues à celles qu'il avait réalisées avec le fer. Néanmoins, on supposait généralement, à cette époque, que le bismuth était un corps composé; on lit, en effet, ce qui suit dans les *Mémoires de l'Académie*, année 1713, p. 40 :

« Le bismuth est une espèce d'étain, c'est une matière métallique blanche, « cassante, disposée en petites facettes luisantes comme des glaces, ce qui l'a « fait nommer étain de glace. Il paraît être composé d'un sel minéral, d'un « soufre grossier, de mercure, d'un peu d'arsenic et de beaucoup de terre. »

En 1737, on croyait communément que le bismuth était un corps factice; on donnait, en effet, dans les pharmacopées de l'époque, la recette pour la préparation de cette substance, qui renfermait de l'étain, de l'arsenic, du tartre et du nitre. Hellot, dans un mémoire fort remarquable pour l'époque, combat cette opinion; il se base pour cela sur ce fait que les fondeurs des mines d'étain dans la province de Cornouailles se servaient du véritable bismuth pour rendre leur étain brillant, dur et sonnant, tandis qu'ils n'auraient eu qu'à ajouter de l'arsenic et les sels. Dans le même mémoire, il étudie avec soin la mine de bismuth. « On la trouve, dit-il, mêlée à celle de cobalt et dans les environs « de la mine d'argent. Les ouvriers la regardent comme un indice assuré de la « richesse de la mine. C'est pour cette raison qu'ils la nomment *argenti tectum.* « Dès qu'ils rencontrent, en fouillant, une mine de bismuth, ils disent qu'ils « sont venus trop tôt, étant persuadés que si on eût attendu, ce qui n'est encore « que bismuth serait devenu argent. » En traitant la mine de bismuth cobaltifère, Hellot en retire un culot de bismuth métallique dont il constate la volatilité (Seconde partie du mémoire sur l'encre sympathique, ou teinture extraite des mines de bismuth, d'azur et d'arsenic, par M. Hellot. *Mémoires de l'Académie*, 1737, p. 231).

Pott fait paraître, en 1739, un traité sur le bismuth; Geoffroy le Jeune publie, en 1753, un travail assez complet pour le temps destiné à démontrer que le bismuth est analogue au plomb. L'auteur, après s'être livré à de nombreuses expériences sur ce *semi-métal*, constate, entre autres faits intéressants, qu'il augmente de poids dans la calcination, que l'oxyde formé (chaux simple) se vitrifie sans addition et que le verre qui a pris naissance corrode les terres. (Analyse chimique du bismuth de laquelle il résulte une analogie entre le plomb et ce semi-métal, par M. Geoffroy le Fils. *Mémoires de l'Académie*, année 1753, p. 296).

John Davy, en 1812, Lagerhielm, en 1814, Serullas, en 1827, firent connaître les principales combinaisons du bismuth avec l'oxygène, le soufre, le chlore, le brome, combinaisons qui furent étudiées plus tard par Jacquelain et Stromeyer, puis par Schneider et Nicklès.

Les travaux les plus récents sur le bismuth ont été exécutés principalement par MM. Pattison Muir, Lœwe, Ditte et A. Carnot.

Les applications du bismuth et de ses composés ne sont pas très nombreuses, parce que ce métal est encore rare et d'un prix élevé.

Le bismuth métallique pur est utilisé pour la construction des piles thermoélectriques.

On a essayé de recouvrir d'une couche de ce métal dur et brillant les métaux facilement oxydables.

L'électrolyse d'une solution froide de 25 à 30 grammes par litre de chlorure double de bismuth et d'ammonium détermine sur le cuivre, d'après M. Bertrand, un dépôt de bismuth brillant et adhérent dont l'aspect rappelle celui du vieil argent.

On peut, suivant M. Puscher, obtenir un dépôt de bismuth sur laiton en plongeant ce dernier dans un bain bouillant qu'on prépare en ajoutant 50 à 60 grammes de bismuth en poudre à une solution de 16 grammes de bismuth dans l'acide azotique étendu de 1 litre d'eau et renfermant 32 grammes d'acide tartrique.

Allié au plomb et à l'étain, le bismuth servait autrefois à fabriquer les rondelles fusibles qui étaient adaptées à la partie supérieure des chaudières des machines à vapeur, dans l'intention de prévenir les explosions. Mais ces rondelles, sous l'influence d'une température voisine de leur point de fusion, changeaient de nature et se partageaient en un alliage plus fusible qui s'écoulait et en un autre moins fusible : on dut en abandonner l'emploi.

Ces mêmes alliages servent à obtenir en nombre illimité les clichés de la gravure sur bois, opération connue sous le nom de *polytypage*. Dans ce but, on prend d'abord l'empreinte du bois sur un alliage de plomb et d'antimoine au moment où il se solidifie. Pour obtenir un cliché, il suffit de couler l'alliage fusible dans le moule ainsi obtenu et qui peut servir indéfiniment.

Les étameurs mêlent quelquefois du bismuth à leur étain pour lui donner plus de brillant et plus de dureté.

Le sous-nitrate de bismuth ou *magistère de bismuth*, dont Lemery a fait connaître le premier la préparation, est utilisé en médecine : c'est le meilleur désinfectant de l'appareil digestif; il modifie heureusement plusieurs maladies de l'estomac et des intestins, principalement les diarrhées de toute nature.

Un autre sous-azotate obtenu en lavant le précédent à l'eau bouillante est employé sous le nom de *blanc de fard*, pour blanchir la peau.

On utilise encore le sous-azotate de bismuth pour faciliter la fusion de quelques émaux et servir de véhicule à diverses matières colorantes, parce qu'il n'altère pas la pureté de leurs tons. C'est pour cette raison qu'on le mêle aux couleurs qui servent à la fabrication des cires à cacheter et à quelques autres employées dans la peinture sur porcelaine.

L'oxychlorure, connu sous le nom de *blanc de perles*, sert à remplir les perles artificielles de qualité inférieure.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU BISMUTH

Propriétés physiques.

Le bismuth est un métal blanc brillant avec un reflet rougeâtre. Il est cassant et facile à réduire en poudre. Il offre une structure lamelleuse et une grande tendance à cristalliser. Le bismuth natif est cristallisé en octaèdres dérivés du cube (Haüy); les cristaux obtenus artificiellement sont des trémies formées de rhomboèdres très voisins du cube (Rose); ils sont ordinairement recouverts d'une couche très mince d'oxyde, qui donne au métal de belles teintes rouges, bleues et vertes.

La cristallisation du bismuth n'est belle et régulière que lorsqu'il est très pur, surtout exempt d'arsenic et de soufre.

Pour obtenir de beaux cristaux, on peut opérer de la façon suivante : on fait fondre le métal, puis on ajoute une petite quantité de nitre et on chauffe à une température suffisante pour que ce sel dégage lentement de l'oxygène, qui oxyde le soufre et l'arsenic. On reconnaît que le métal est suffisamment pur lorsque une petite quantité maintenue au rouge et agitée se recouvre d'une pellicule verte ou jaune d'or.

On coule alors le bismuth dans un creuset de terre préalablement chauffé qu'on recouvre d'une plaque de tôle sur laquelle on met quelques charbons allumés pour éviter que le métal ne se refroidisse trop rapidement. Lorsqu'une grande partie s'est solidifiée, on perce la croûte superficielle avec un charbon incandescent ou un fer rouge, et on décante la partie liquide. On trouve généralement dans le creuset des cristaux irisés qui ont souvent deux ou trois centimètres d'arête.

M. Spring a pu faire cristalliser du bismuth en le soumettant à une très forte pression.

M. F. Daniell (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 284), en exposant à l'action de l'acide nitrique faible un culot de bismuth qui avait été fondu dans un creuset sans aucune précaution particulière, remarqua qu'il était recouvert, peu de jours après, sur toute sa surface, de petits cubes qui, d'ailleurs, étaient disposés les uns par rapport aux autres, comme le sont ceux que l'on remarque dans les cristallisations artificielles de ce métal.

La ténacité du bismuth est telle qu'une tige de 2 millimètres de diamètre peut soutenir un poids d'environ 14,19 kilogrammes (Muschenbrœck). Sa dureté est égale à 7.

La densité du bismuth solide est égale à 9,799; si on le martèle avec précaution, elle peut aller jusqu'à 9,8827. Lorsqu'on soumet ce métal à des pressions croissantes, sa densité, au lieu d'augmenter, diminue graduellement; et pour

des pressions équivalentes à 50,000, 75,000 et 100,000 kilogrammes, elle devient successivement 9,779, 9,665, 9,556 (Scheerer et Marchand).

On admet généralement que le bismuth liquide est plus dense que le bismuth solide, de telle sorte que ce métal se dilate beaucoup en se solidifiant. Ce fait a été mis en évidence par l'expérience suivante : on aspire dans un long tube de verre du bismuth fondu; par le refroidissement de la colonne métallique, il arrive fréquemment que le tube de verre est brisé. Quand cela a lieu, la rupture du verre est toujours longitudinale et le tube se divise en un grand nombre de lamelles suivant la génératrice, ce qui montre que la pression produite est normale à cette génératrice. (D. Bœttger, *Dingl. polyt. Journal*, t. CCXII, p. 441).

Cependant, plusieurs auteurs ont trouvé que le bismuth solide était plus dense que le bismuth liquide.

D'après M. Tribe, le métal ne se dilate pas pendant la solidification qui commence par les couches inférieures sans que jamais les parties solides remontent à la surface (*Jour. Chim. soc.*, 1868, t. VI, p. 71).

MM. W. Chandler Roberts et T. Wrighton ont trouvé que la densité du bismuth solide était égale à 10,055, tandis que celle du métal liquide était 9,82 (*Ann. chim. et phys.* (5), t. XXX, p. 275).

M. C.-W. Hayser a constaté la dilatation du bismuth par solidification, mais il a trouvé que le phénomène n'avait plus lieu lorsque ce métal était allié à 10 p. 100 de plomb (*Deutsch. Chem. Gesell,*, 1869, p. 309).

La dilatation du bismuth pour 100 degrés est égale à 0,0040, avec une incertitude qui s'élève au cinquième de la valeur totale (Kopp., *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. XXXIV, p. 339). MM. Calvert et Johnson ont trouvé pour coefficient de dilatation le nombre 0.001341.

Le bismuth fond à + 247 degrés. Une fois fondu, il se refroidit jusqu'à + 242 avant de se solidifier (Creighton). Le point de fusion de ce métal serait 264 degrés d'après Rudberg, et 268 degrés suivant M. A. Von Riemdyk (*Chem. News*, t. XX, p. 32).

Soumis à la température de 30 degrés du pyromètre de Wegwood, le bismuth se réduit en vapeurs. Un gramme de métal purifié mis au milieu du charbon dans un petit creuset bien luté et exposé à cette température au fond de la moufle du fourneau à coupelle, ne pesait plus que 665 milligrammes après trois heures d'exposition ; 296 milligrammes trois heures après, et était totalement évaporé après trois nouvelles heures de chauffe (Chaudet, *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. IX, p. 397).

Despretz a volatilisé ce métal sous l'influence d'un courant de 600 éléments Bunsen. Il émet des vapeurs très sensibles dans le vide à la température de + 292 degrés (Demarcay).

Le bismuth conduit assez mal l'électricité. Mathiesen a donné comme pouvoir conducteur le nombre 1,19 à + 14 degrés, celui de l'argent à 0° étant égal à 100.

Matteucci, dans une série de mémoires très remarquables, montre que la conductibilité de ce métal est différente, suivant les directions (*Comptes rendus*, t. XL, p. 541 et p. 913; *id.* t. XLII, p. 1133). Pour se procurer des tiges de bismuth suffisamment longues, ayant en tous points le clivage parallèle ou perpendiculaire à la longueur, il faisait refroidir très lentement une couche de métal pur,

haute de 20 à 25 millimètres dans une large assiette de terre. Pour distinguer les deux espèces de tiges il se sert de la position qu'elles prennent entre les tiges d'un électro-aimant; il nomme tiges équatoriales celles dans lesquelles le clivage est parallèle à la longueur, et axiales celles dans lesquelles il est perpendiculaire à cette même longueur.

Les déterminations relatives à la conductibilité ont été faites à l'aide d'un galvanomètre différentiel permettant de distinguer 4 centimètres d'un fil de cuivre de 2^{mm},50 d'épaisseur, ajouté à l'un des circuits.

En appelant 1 le pouvoir conducteur du bismuth axial, celui du cuivre a été trouvé être 56,40 dans une première expérience et 58,09 dans une seconde. Avec le bismuth équatorial, les nombres trouvés dans les deux expériences correspondantes étaient 48,90 et 48,91.

La compression développe dans le bismuth des différences semblables. La conductibilité a été trouvée plus grande parallèlement à la direction suivant laquelle le métal a été comprimé que normalement à cette direction.

Les différences de conductibilité qu'on trouve dans le bismuth cristallisé ou que la compression y développe ont donc une relation déterminée avec les positions d'équilibre que ce métal prend entre les pôles d'un aimant.

La conductibilité électrique du bismuth fondu est plus grande que celle du bismuth solide. Cette propriété découverte par Matteucci, a été depuis vérifiée par M. Mathiesen, qui l'attribue à la contraction qu'éprouve le métal en fondant.

La conductibilité calorifique dans l'air, d'une barre de bismuth de 6 millimètres d'épaisseur, a été trouvée égale à 1,8, celle de l'argent étant 100,0 (Wiedeman et Franz).

Matteucci (*loc. cit.*) a trouvé que la conductibilité était différente, suivant qu'on envisageait une direction parallèle ou perpendiculaire au clivage principal.

Pour étudier cette différence, il utilisa les barres équatoriales et axiales qu'il avait fabriquées en vue de ses recherches sur la conductibilité électrique. Ces barres, couvertes d'une couche de cire, furent plongées par une extrémité dans du mercure chauffé à + 150 degrés. La différence de conductibilité fut bientôt manifeste et dans le même sens que pour l'électricité. Voici la longueur des couches de cire fondue dans des expériences correspondantes :

Bismuth équatorial.	13,54	14,64	13,50	14,20
Bismuth axial	12,20	13,59	14,45	13,70

Ces résultats ont été récemment vérifiés par M. Janmetaz (*Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XXIX, p. 39).

Le bismuth cristallisé est doué de propriétés thermoélectriques intéressantes étudiées par MM. Svanberg et Franz, puis vérifiées par M. Matteucci.

Avec deux tiges axiales, le courant thermoélectrique est dirigé de la tige chauffée à l'autre, dans le point de contact; avec les tiges équatoriales on a un courant thermoélectrique de la première à la seconde dans le point de contact.

On développe des phénomènes semblables dans le bismuth par la compression.

Mais il a été impossible de les observer dans le métal à l'état liquide.

Le bismuth est diamagnétique; son magnétisme spécifique en volume est égal à — 22,67, celui de l'eau étant égal à — 1 (E. Becquerel); à — 220,00, celui de l'eau étant égal à — 10 (H. Becquerel).

Dans un barreau de bismuth de masse égale à l'unité, une force magnétisante égale à l'unité développe une polarité magnétique dont le moment est représenté en valeur absolue par

0,000 001 4885,

dans les mêmes conditions le moment magnétique développé dans l'unité de masse du fer doux est égal à

5,6074;

le rapport des deux nombres est sensiblement égal à 1 sur 3,800,000 (*Expériences diamagnétiques*, par M. H. Christie, *Pogg. ann.*, t. CIII, p. 577).

Le pouvoir diamagnétique du bismuth comprimé n'est pas le même que celui du bismuth non comprimé.

Un cylindre comprimé parallèlement à son axe et suspendu entre les pôles d'un électroaimant oscille plus rapidement qu'un cylindre semblable comprimé transversalement ou non comprimé. Les nombres trouvés pour la durée moyenne de dix oscillations sont respectivement 30 et 40 (*Recherches expérimentales sur le diamagnétisme*, par M. Ch. Matteucci, *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. LVI, p. 196).

Le spectre du bismuth fourni par l'étincelle de la bouteille de Leyde est caractérisé par les raies suivantes : (! = vive ; !! = très vive ; !!! = extrêmement vive) 612,9 ! ; 605,7 ! ; 586,2 ! ; 581,6 ; 571,7 ; 545,0 ! ; 527,0 !! ; 520,8 !! ; 514,4 !!! ; 512,4 !! ; 499,3 ! ; 472,2 !!! ; 456,0 ; 430,0 ; 425,9.

L'étincelle donne dans les solutions les raies suivantes : 355,2 ! ; 520,8 ; 472,2 !!! ; 411,8.

Propriétés chimiques.

Le bismuth froid s'oxyde lentement à l'air ; mais cette oxydation n'est que superficielle. Chauffé à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, il se recouvre d'une couche d'oxydule : au rouge, il se forme surtout du protoxyde qui s'étend à la surface du métal en une pellicule verte ou jaune d'or s'il est pur, rouge, violette ou bleue s'il est impur (Quesneville) ; si on l'enlève au fur à mesure qu'elle se forme, l'oxydation continue et tout le métal se convertit en oxyde.

Suivant Schœnbein, l'ozone attaque le bismuth et le transforme en acide bismuthique.

Maintenu dans l'eau purgée d'air, il n'est pas attaqué ; mais, si l'eau est aérée il s'oxyde, puis l'oxyde formé se combine à l'acide carbonique et il se sépare des paillettes cristallisées de sous-carbonate.

Le bismuth décompose la vapeur d'eau à la chaleur blanche avec la même énergie à peu près que le plomb (Regnault).

Le soufre fondu l'attaque facilement, et donne, suivant les proportions, le sous-sulfure BiS^2 ou le trisulfure BiS^3.

Le sélénium, dans les mêmes circonstances, donne le séléniure $BiSe^3$.

Le bismuth a peu d'affinité pour le phosphore; lorsqu'on projette des fragments de cette substance dans du bismuth fondu, on obtient un métal qui donne au chalumeau une petite flamme verte ; ce métal ne renferme que 4 p. 100 de phosphore (Pelletier).

L'arsenic a pour le bismuth aussi peu d'affinité que le phospbore ; en soumettant l'alliage des deux corps à l'action de la chaleur, on chasse l'arsenic et le résidu de bismuth fondu ne retient que 1/15 de ce corps (Bergmann).

Le chlore se combine directement au bismuth; si l'on modère l'action, on obtient le chlorure $Bi Cl^2$; s'il y a excès de chlore, il se forme un trichlorrue $Bi Cl^3$.

Le brome l'attaque violemment pour donner le bromure $BiBr^3$.

L'iode se combine au bismuth pulvérulent et chauffé, le résultat de la réaction est l'iodure BiI^3.

Les acides chlorhydrique et sulfurique froids, n'attaquent que très lentement le bismuth; l'acide sulfurique chaud le dissout plus rapidement avec dégagement d'acide sulfureux.

L'acide nitrique et l'eau régale l'attaquent violemment ; si l'on emploie l'acide de 1,4 de densité l'attaque est toujours très vive ; mais si on le touche avec une lame de platine il devient passif, l'attaque cesse pour ne recommencer que lorsque le contact du platine cesse; toutefois, pendant cette passivité, le bismuth se recouvre d'une couche brune d'oxyde (Andrews).

Chauffé avec un mélange de chlorate de potasse et d'azotate de potasse, il s'oxyde avec une telle énergie que le mélange peut détoner violemment.

Le bismuth calciné avec un mélange de chlorate de potasse et de potasse donne naissance à des bismuthates de potasse (Jacquelain).

PRINCIPAUX MINÉRAUX DU BISMUTH

BISMUTH NATIF

C'est du bismuth presque pur renfermant un peu d'arsenic.

On le trouve en masses lamelleuses ou granuleuses d'un blanc rougeâtre ou en ramifications dendritiques dans les filons cobaltifères et argentifères de Saxe. On le rencontre également en Cornouailles.

Il est fusible à la flamme d'une bougie. Au chalumeau il brûle en répandant des fumées et donne sur le charbon un enduit jaune. Il est soluble dans l'acide nitrique concentré.

Il est cristallisé en rhomboèdres de 87° 40′ avec clivage parfait suivant a^1 et moins parfait suivant e^1.

BISMUTHOCRE : $Bi\,O^3$

Espèce très rare, que l'on trouve en Saxe et qui provient de l'altération de la bismuthite. C'est une substance terreuse, jaune, formant des enduits. Sa densité est 4,36. Elle est facilement réductible sur le charbon.

BISMUTHINE : $Bi\,S^3$

Ce minéral, que l'on rencontre en Bohême, en Suède, en Cornouailles, ressemble entièrement à la stibine.

Il est formé d'aiguilles striées longitudinalement appartenant au prisme rhomboïdal droit de 91° 30′ avec clivage parfait suivant g^1, facile suivant p, moins facile suivant h^1.

Il fond à la flamme de la bougie. Sur le charbon il bouillonne et se réduit en donnant un enduit jaune. Sa dureté varie de 2 à 2,5; sa densité oscille entre 6,4 et 6,5.

M. A. Carnot, a trouvé dans la mine de Meymac (Corrèze), une nouvelle variété de sulfure de bismuth.

BISMUTHITE OU CARBONATE DE BISMUTH

C'est un minéral ordinairement amorphe, quelquefois légèrement cristallin, opaque, d'une couleur blanche, jaune ou verdâtre. Dureté 4 à 4,5. Densité 6,7 à 6,9.

M. A. Carnot a trouvé, en assez grande abondance, dans la mine de Meymac (Corrèze), une variété de bismuthite qu'il considère comme un hydrocarbonate.

TÉTRADYMITE OU BORNINE

La tétradymite, ainsi appelée à cause de sa mâcle de quatre cristaux, est un tellurure de bismuth contenant toujours un peu de silicium et n'offrant pas une composition constante.

Elle se présente sous la forme de cristaux tabulaires hexagonaux d'un vif éclat métallique d'une couleur gris de plomb ou gris d'acier. Le clivage est très facile suivant la base ; les lames obtenues sont flexibles et tachent le papier par le frottement.

La tétradymite est soluble dans l'acide nitrique. Avec l'acide sulfurique il se forme un liquide rouge.

Au chalumeau elle fond en un globule métallique, colore la flamme en bleu, et dégage l'odeur facilement reconnaissable des acides tellureux et sulfureux.

Sur le charbon on a une première auréole brune d'oxyde de bismuth, et autour de celle-ci, une seconde auréole blanche d'acide tellureux.

Sa dureté est 1,5 à 2 et sa densité 7,4 à 8,4.

On trouve cette substance en Suède, en Norwège, en Transylvanie, au Brésil, en Hongrie.

KARÉNILITE : Bi S, Bi O^3

Minéral compact, d'un gris bleuâtre, ayant un clivage très facile. Sa densité est 6,60 et sa dureté 2. On le trouve dans l'Altaï, dans les mines de Sawodinsk (Hermann).

ARSÉNIURE DE BISMUTH

C'est un minéral très rare.

CHIAVATITE ET COSALITE

Sulfures de bismuth et de plomb que l'on rencontre à Chiavata (Pérou) et à Cosala (Mexique).

EMPLECTITE

Sulfure de bismuth et de cuivre formé de cristaux aciculaires à éclat métallique d'un blanc d'étain, que l'on trouve à Schwarzenberg (Saxe).

MÉTALLURGIE DU BISMUTH

Pendant longtemps le bismuth du commerce a été extrait presque exclusivement des mines de Saxe ; mais, la consommation ayant augmenté rapidement, elles devinrent insuffisantes et le prix de ce métal monta brusquement, vers l'année 1869 de 11 francs à 55 francs le kilogramme.

On vit alors apparaître sur le marché du bismuth provenant de deux nouveaux gisements importants.

Le premier a été rencontré dans le voisinage des mines de cuivre et d'argent situées sur la chaîne des Andes, près de la ville de Sucre, en Bolivie. Le second a été découvert près de Meymac (Corrèze), au sud et sur l'une des ramifications de la chaîne granitique qui sépare les bassins de la Vienne et de la Creuse de celui de la Dordogne et de ses affluents.

TRAITEMENT DU MINERAI SAXON

Le procédé suivi est extrêmement simple. Le minerai composé de bismuth renfermé dans une gangue quartzeuse est concassé et introduit dans des cornues cylindriques légèrement inclinées, placées côte à côte au-dessus d'un fourneau.

Dès que la température est suffisamment élevée, le métal fond et vient se rendre dans des chaudières de fonte, placées immédiatement au-dessous de l'extrémité inférieure des cornues, lesquelles sont percées d'une petite ouverture. On le coule ensuite en pain de 12 à 25 kilogrammes.

Le métal ainsi obtenu n'est pas très pur, il renferme du soufre, de l'arsenic et des métaux étrangers, surtout du plomb et de l'argent. Avant de le livrer au commerce on le raffine en le fondant avec un dixième de son poids de salpêtre et on le coule de nouveau en pains.

TRAITEMENT DU MINERAI DE BOLIVIE

Le minerai est composé de sulfure de bismuth associé aux sulfures de fer et de cuivre; la gangue est formée de quartz.

En opérant sur un échantillon moyen provenant de différents lots, on a trouvé pour 100 les titres suivants:

Bismuth	22,80	30,05
Fer.	10,20	16,90
Cuivre	9,50	12,15
Soufre	16,50	16,90

plus de l'antimoine, du plomb et de l'argent en petite quantité.

On avait d'abord essayé de fondre le minerai sur place pour éviter le transport de la gangue en Europe; mais, le combustible faisant défaut, on fut obligé d'abandonner ce traitement préliminaire.

Le minerai est transporté à dos de mulet jusqu'au port de Cobija, où il est embarqué pour l'Angleterre.

Une quantité considérable de ce minerai fut acquise, en 1869, par M. Dorvault, directeur de la pharmacie centrale, qui chargea M. Valenciennes d'en extraire le métal. Voici le procédé employé, tel qu'il a été décrit, par M. Valenciennes lui-même :

« *Traitement du minerai naturel.* — Le minerai en poudre est grillé pendant vingt-quatre heures au rouge sombre dans un four à réverbère dont la sole est plate. On projette de temps en temps un peu de charbon pulvérisé et l'on agite fréquemment la masse avec des râbles en fer.

« Après le grillage, on procède à la réduction. Le minerai, oxydé par l'opération précédente, est mêlé avec 3 p. 100 de charbon et un fondant composé de chaux, de sel de soude et de spath-fluor. On introduit ce mélange dans un four

à réverbère, dont la sole est creusée en forme de cuvette, afin que le métal réduit et les scories puissent s'écouler par le trou de coulée pratiqué sur le côté du four de fusion. Au commencement de l'opération on ferme le registre de manière que la flamme réductrice facilite la réaction du charbon sur l'oxyde de bismuth, et aussi pour éviter la volatilisation de cet oxyde. On brasse fréquemment la masse pendant deux heures ; à ce moment on ouvre le registre et le feu est activé pour atteindre la température blanche. Au bout de deux heures, le mélange est parfaitement liquide, et l'on procède à la coulée ; on amène une poche en fonte garnie de terre sous le trou de coulée et on enlève le tampon. La masse fondue s'écoule et la poche est enlevée et abandonnée jusqu'à ce que la matière soit complètement refroidie. On trouve dans la poche trois couches distinctes qui sont séparées par ordre de densité : au fond, un culot de bismuth ; au-dessus, une matte composée de sulfure de bismuth et de cuivre ; enfin, une scorie vitreuse, contenant le fer du minerai à l'état de silicate.

« Ce bismuth brut renferme 2 p. 100 d'antimoine et de plomb, 2 p. 100 de cuivre, enfin des traces d'argent. Lorsqu'il est destiné à la fabrication du sous-nitrate de bismuth, il suffit de le fondre au rouge avec du nitre pour séparer l'antimoine. Le cuivre, le plomb et l'argent sont éliminés par voie humide.

« Les mattes retirées au-dessus du culot de bismuth, contenaient, en moyenne, de 5 à 8 p. 100 de bismuth ; elles étaient réduites en poudre et soumises à un nouveau grillage ; on faisait ensuite repasser le produit du grillage au four de fusion. On obtenait le même résultat que dans la première opération ; seulement les mattes provenant de cette seconde fusion ne renfermaient plus que 1 ou 2 p. 100 de bismuth. On ne pouvait plus alors séparer par voie sèche le bismuth, parce qu'il formait un alliage avec le cuivre. Pour épuiser ces dernières opérations, il fallait employer la voie humide.

« *Traitement du minerai fondu.* — Ce produit provient d'une première fusion du minerai et se trouve séparé de la gangue. Il est composé d'un mélange de sulfures de bismuth, de fer et de cuivre. Nous avons suivi deux méthodes pour en extraire le bismuth.

« La première, directe, consistait à traiter la matière pulvérisée par le fer sans grillage préalable. On la mélangeait avec 12 p. 100 de limailles de fer, 30 p. 100 de scories vitreuses et une petite quantité de sel de soude. On introduisait ce mélange dans le four à réverbère et, après quatre heures de chauffe au blanc, le tout était en pleine fusion. On coulait dans une poche en fonte et, après le refroidissement, on trouvait un culot de bismuth, une matte composée de sulfures de fer et de cuivre, et des scories vitreuses. Le bismuth ainsi obtenu était moins cuivreux que dans le traitement précédent, mais il contenait de l'antimoine. Ce procédé réussissait bien et il était plus expéditif que le premier ; mais il avait un grave inconvénient, c'est que le sulfure de fer fondu attaquait la sole du four assez fortement pour qu'il fût impossible de continuer l'opération.

« On dut revenir alors au premier procédé. Après le grillage, on portait le minerai mêlé avec du fondant dans le four en fusion. Le fondant employé était semblable à celui qui servait pour le minerai naturel ; seulement on ajoutait

un peu de sable siliceux pour remplacer le quartz de la gangue. On obtenait les mêmes résultats que dans le traitement du minerai naturel. »

On voit donc, par l'ensemble de ces faits, que la métallurgie du bismuth offre une certaine analogie avec celle du plomb, lorsqu'on emploie le sulfure de bismuth de Bolivie. » (Note relative à la métallurgie du bismuth, par M. A. Valenciennes, *Annales de Chimie et de Physique* (5).t. I, p. 397).

TRAITEMENT DU MINERAI DE MEYMAC

Le minerai principal extrait du gisement de Meymac (Corrèze), est un hydrocarbonate dans lequel se trouve une petite quantité d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de fer et de chaux; il est, en outre, mêlé de gangues pierreuses, quartz et silicates divers.

M. A. Carnot, après quelques essais de laboratoire, renonça entièrement aux procédés de réduction directe par voie sèche, comme donnant lieu à des pertes beaucoup trop grandes, et s'arrêta à la méthode suivante :

« On attaque par l'acide chlorhydrique le minerai cassé au marteau et réduit en sable très grossier. Le résidu inattaqué est soumis à une seconde opération semblable, puis à une troisième, d'où il sort complètement épuisé. Dans la marche régulière du traitement, l'acide est employé d'abord à cette dernière attaque, puis à la seconde, et enfin à la première sur le minerai brut. On favorise son action en remuant la matière avec une spatule de bois et en chauffant très doucement dans des vases de terre. Il arrive à être presque saturé par les oxydes métalliques qu'il dissout, tandis que, de l'autre côté, après cet épuisement méthodique, le résidu à rejeter ne renferme plus une proportion appréciable de bismuth, ni sous forme d'oxyde inattaqué, ni sous celle de solution retenue entre les fragments du sable stérile.

« On filtre la liqueur de chlorure, qui est à peine légèrement acide, puis on y introduit des barreaux de fer qui précipitent la totalité du bismuth à l'état de poudre noire et pesante. On le sépare de la solution, chargée de sels de fer, sans laisser à ceux-ci le temps de se peroxyder par l'action de l'air ni de produire un dépôt. On le lave avec de l'eau pure, on le reçoit et on le comprime dans un linge sous forme de boudins, qu'on sèche rapidement dans une étuve, afin d'éviter que le métal humide et très divisé, tel qu'il est obtenu par précipitation, subisse une oxydation notable.

« La poudre sèche est ensuite très fortement tassée dans un creuset de plombagine, qu'on achève de remplir avec du charbon grossièrement pilé; on le chauffe progressivement, on couvre le creuset dans un four de calcination pendant trois quarts d'heure, sans dépasser le rouge, pour ne pas produire une volatilisation sensible du métal. Le bismuth fondu est alors coulé dans un moule, où il se prend en lingots, qui peuvent être livrés au commerce.

« Le métal, ainsi obtenu, retient une très faible quantité de plomb, d'arsenic et d'antimoine. On achève de le purifier par les procédés ordinaires, lorsqu'il doit être employé à la préparation du sous-nitrate de bismuth pour la pharmacie. » (Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France, par M. Ad. Carnot. *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. I, p. 405.)

TRAITEMENT DES MINERAIS RICHES EN CUIVRE

PROCÉDÉ DE M. H. TAMM

La plupart des minerais de bismuth riches en cuivre sont sulfurés. La réaction sur laquelle se base M. H. Tamm pour séparer le cuivre du bismuth est la réductibilité du sulfure de bismuth par la chaleur ou les corps carbonés en présence des fondants alcalins, tandis que le sulfure de cuivre n'est pas réduit. On fond le minerai avec un mélange de chlorure de sodium, de carbonate alcalin ou de charbon de bois, auquel on ajoute un peu de fleur de soufre pour empêcher toute réduction du cuivre. Le bismuth réduit est à peu près exempt de ce dernier métal.

Si le minerai est un minerai oxygéné, il suffit d'augmenter la proportion du soufre. On mélange alors trois parties de minerai avec deux à trois parties du flux suivant :

Carbonate de soude.	5 parties.
Sel marin.	2 parties.
Soufre.	2 parties.
Charbon de bois en poudre.	1 partie.

Un essai préalable montrera si l'une ou l'autre de ces proportions doit être modifié. Il est à remarquer que la quantité de ce mélange à ajouter peut être considérablement diminuée lorsqu'on opère en grand.

Dans l'extraction du bismuth par le soufre, on éprouve une perte inévitable de bismuth d'environ 8 pour 100, mais le métal obtenu est beaucoup plus pur.

On ne peut opérer cette réduction dans un appareil en fer, ce métal agissant comme réducteur sur le sulfure de cuivre (H. Tamm, *Chem. News*, t. XXV, pp. 85 et 100).

RAFFINAGE DU BISMUTH

Le bismuth livré au commerce n'est pas absolument pur; il contient du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb, du cuivre, du fer et de l'argent.

Il n'existe pas de moyen de séparer en même temps tous ces corps, mais on peut le faire successivement. Il faut toujours commencer par l'élimination du cuivre, car on enlève en même temps une partie du plomb, de l'antimoine et de l'arsenic. On élimine ensuite l'arsenic, le soufre et l'antimoine, puis le plomb, le fer et l'argent.

Élimination du cuivre. — On fond le bismuth avec un sixième de son poids de sulfocyanate de potasse; le cuivre seul est attaqué en produisant du sulfure de cuivre (H. Tamm).

On peut encore fondre à basse température seize parties de bismuth avec une partie d'un mélange de huit parties de cyanure de potassium supposé pur et trois parties de fleur de soufre. Les portions indiquées sont relatives à du cyanure pur; si l'on emploie le cyanure du commerce, il faut en augmenter la dose, car si ce sel est en quantité trop faible, il se forme du sulfure de bismuth, qui rend nécessaire une nouvelle purification (E. Smith, *Pharm. centralhalle*, t. XVII, p. 379).

Élimination de l'arsenic et du soufre. — On fait fondre le bismuth dans un creuset de terre avec le dixième de son poids de nitre. Le soufre et l'arsenic s'oxydent et se transforment en sulfate et arseniate de potasse que l'on peut enlever à l'aide de lavages à l'eau.

On peut encore faire subir au bismuth un premier grillage partiel qui enlève tout l'arsenic et une partie seulement du soufre; puis on fond le métal avec du carbonate de potasse et du charbon; on se débarrasse enfin, à l'aide d'un nouveau grillage partiel, du potassium qui s'est allié au bismuth (Méhu, *Annuaire pharm.*, 1873, p. 23).

Élimination de l'antimoine. — On fait fondre le bismuth sous une couche de borax et on y introduit des barres de fer qui éliminent seulement une partie de l'antimoine et la totalité du soufre et de l'arsenic qu'il peut contenir. Pour enlever les dernières parties d'antimoine, on fond le métal avec un poids d'oxyde de bismuth deux ou trois fois plus grand que celui de l'antimoine contenu. Cet oxyde est rapidement réduit. L'oxyde d'antimoine formé s'unit au reste de l'oxyde et vient se séparer à la surface (H. Tamm.).

Élimination du plomb. — On dissout le métal dans l'acide nitrique, puis on précipite le plomb par l'acide sulfurique.

Élimination du fer. — On fond le bismuth sous une couche de chlorate de potasse additionné de 2 à 5 pour 100 de carbonate de potasse.

Ou bien on précipite par l'acide oxalique la solution de bismuth légèrement acide. On obtient un précipité cristallin blanc, complètement exempt de fer, qui fournit du bismuth métallique par la calcination dans un creuset. Il faut éviter un trop grand excès de sel, qui redissoudrait une partie du précipité, et séparer rapidement le précipité de son eau mère, sans quoi il se chargerait du fer resté dissous (Thürach, *Journal für praktische chemie*, t. XIV, p. 309).

Élimination de l'argent. — Elle se fait facilement à l'état de chlorure d'argent.

PRÉPARATION DU BISMUTH CHIMIQUEMENT PUR

Procédé de M. Lœwe. — On réduit par la glucose une solution alcaline et glycérique de bismuth, puis on fond le métal réduit sous une couche de noir de fumée.

Procédé de M. Spring. — On soumet 1 kilog. 1/2 de bismuth pur du commerce à quelques cristallisations; le sel ainsi obtenu est dissous de nouveau dans de l'eau acidulée par l'acide nitrique, et cette dissolution est versée par petites portions dans un volume énorme d'eau pure. L'eau doit être agitée avant et après l'addition du nitrate de bismuth, puis abandonnée à elle-même pour permettre le dépôt du sel basique formé. Ce sel, lavé plusieurs fois par décantation, est jeté sur des filtres, lavé à l'eau pure, puis séché dans une étuve.

Le nitrate de bismuth ainsi obtenu, formant une poudre cristalline d'un blanc éblouissant, est chauffé au rouge sombre dans des creusets en porcelaine pendant six heures, afin de le décomposer et de le transformer en oxyde de bismuth pur.

On introduit ensuite cet oxyde dans des tubes en verre de Bohême, qu'on chauffe sur un fourneau, et on le réduit par un courant d'hydrogène ayant préalablement circulé sur des tournures de cuivre chauffées afin de le dépouiller de l'arsenic qu'il pourrait renfermer.

La réduction de l'oxyde de bismuth marche avec une grande facilité; on obtient un métal possédant au plus haut degré la tendance à cristalliser. On fond le métal encore une fois et on le coule en lingots. La perte, pendant le traitement, est de 200 grammes (Spring, *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. VII, p. 178, en note).

ÉQUIVALENT DU BISMUTH

1. L'équivalent du bismuth a été déterminé pour la première fois en 1852, par M. Schneider (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 117).

L'auteur s'est servi, pour cette détermination, de l'oxyde de bismuth. Dans ce but, il a dissous le bismuth pur dans l'acide azotique et a calciné au rouge naissant l'azotate obtenu. L'excès de poids de l'oxyde sur le métal indiquait la quantité d'oxygène absorbé. Le métal employé dans les quatre premières expériences avait été obtenu en réduisant le sous-nitrate par du tartre brut carbonisé et en fondant à plusieurs reprises le régule formé avec un peu de salpêtre. Le métal qui a servi aux quatre dernières expériences a été préparé par la réduction de l'oxyde pur obtenu précédemment par l'hydrogène.

Le résultat des huit expériences a donné, pour la quantité d'oxygène contenu dans l'oxyde, une moyenne de :

10,345 p. 100.

En admettant pour l'oxyde de bismuth la formule BiO^3, on déduit de la moyenne obtenue pour l'équivalent du bismuth le chiffre

$$207,995 = 208.$$

2. M. Dumas, dans ses recherches sur les équivalents des corps simples (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 129), est arrivé à des résultats sensiblement différents.

L'illustre chimiste s'est servi du chlorure de bismuth qu'il préparait par l'action directe du chlore, puis qu'il distillait sur un excès de métal réduit en poudre.

Le chlorure préparé était de couleur brune et contenait quelques flocons bruns provenant probablement de la carbonisation de quelques poussières organiques contenues dans le vase.

La matière, pesée dans un tube fermé, était attaquée par une liqueur renfermant six ou sept fois son poids de carbonate de soude. L'acide carbonique se dégageait; il se faisait du sel marin et de l'oxyde de bismuth. La liqueur était jetée sur un filtre qu'on lavait tant qu'il passait quelque trace de chlorure. Enfin, on faisait l'essai du liquide en le sursaturant par l'acide azotique et le précipitant par la dissolution d'argent.

La matière employée dans cette première expérience n'étant probablement pas très pure, M. Dumas en prépara une quantité nouvelle et plus considérable en opérant comme précédemment; mais, au lieu de recueillir en un seul produit le chlorure distillé, il le fractionna en trois échantillons distincts. Le premier, étant fondu, offrait encore une teinte légèrement brune; mais on n'y apercevait aucun flocon. Les deux autres étaient incolores.

Les neuf analyses effectuées sur ces différents produits ont donné les résultats suivants :

	ÉQUIVALENT
Chlorure contenant quelques flocons bruns	213,93
Chlorure limpide, mais teinté de brun	212,20
Chlorure incolore le plus volatil. Moyenne	210,57
Chlorure incolore le moins volatil. Moyenne	210,07

Le procédé employé pour cette détermination comporte à la rigueur quelques pertes de chlore. Les dernières expériences effectuées avec le chlorure le plus pur, ont donné, d'après l'auteur, les résultats les plus précis.

3. La détermination de l'équivalent du bismuth a été reprise récemment par M. J. Lœwe et par M. C. Marignac (*Bulletin Soc. ch.*, t. XLII, p. 347). M. Lœve a d'abord préparé du bismuth très pur en réduisant le métal en solution alcaline et glycérique par la glucose.

Le métal réduit fondu sous une couche de noir de fumée a été converti d'abord en nitrate, puis celui-ci en oxyde, par la chaleur. Les nombres trouvés dans deux expériences sont :

$$207{,}141 \text{ et } 207{,}516 \text{ pour } O = 15{,}96.$$

La moyenne des deux résultats est 207,33, ce qui donne :

$$207{,}845 \text{ pour } O = 16.$$

4. M. Marignac (*Bull. Soc. ch.*, t. XLII, p. 347), en réduisant l'oxyde de bismuth dans l'oxygène pur, a trouvé, comme moyenne de six déterminations, le nombre

208,60.

Le même auteur, en transformant en sulfate anbydre un poids connu d'oxyde de bismuth, a trouvé, comme moyenne de six analyses, le nombre

208,16.

Il considère ce dernier résultat comme plus près de la vérité. Il coïncide d'ailleurs assez exactement avec celui trouvé par MM. Schneider et Lœwe, mais il s'écarte sensiblement des nombres trouvés par M. Dumas.

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LES MÉTAUX

Le bismuth peut s'allier facilement à un grand nombre de métaux auxquels il communique une grande fusibilité; il augmente quelquefois leur éclat et leur dureté.

ALLIAGES DE BISMUTH ET D'AMMONIUM

On obtient un ammoniure de bismutb en versant un filet d'eau sur un mélange de sodium et de bismuth préparé directement et recouvert de sel ammoniac; le métal se gonfle, devient pâteux et poreux, puis se concrète; en même temps, il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Si l'on dessèche ensuite l'alliage, il fait entendre pendant plusieurs jours un crépitement dû au dégagement de l'ammonium.

Sous l'eau, cet alliage dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène; placé dans une dissolution de cuivre, il déplace ce métal, propriété qui n'est pas due au bismutb, mais que possède également le bismuthure de sodium.

L'alliage, desséché dans le vide sec, dégage vingt-sept fois son volume de gaz lorsqu'on le chauffe ensuite dans le vide. Ce gaz est composé d'hydrogène et d'azote (A. Gallatin, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXXVIII, p. 57).

ALLIAGES DE BISMUTH ET D'ANTIMOINE

Le bismuth s'allie en toute proportion à l'antimoine. Les alliages obtenus se dilatent par la solidification.

ALLIAGES DE BISMUTH ET D'ARGENT

En fondant ensemble parties égales de bismuth et d'argent, on obtient un

alliage cassant, de couleur à peu près semblable à celle du bismuth, d'un tissu lamelleux. Sa densité est 10,7094 ; elle est plus grande que la moyenne des densités des métaux employés (Muschenbrock).

Lorsqu'on laisse refroidir un alliage fondu de 56,1 parties de bismuth et de 43,9 parties d'argent, on trouve à la surface des globules de bismuth renfermant 2,35 p. 100 d'argent. Avec une teneur de 70 à 85 p. 100 d'argent, la même séparation se produit, et les globules de bismuth ont sensiblement la même composition (Kayser).

ALLIAGES DE BISMUTH ET DE CUIVRE

Le cuivre forme, avec le bismuth, un alliage cassant d'un rouge pâle, et dont la densité spécifique se trouve être exactement la moyenne des densités des métaux alliés (Gellert).

ALLIAGES DE BISMUTH ET D'ÉTAIN

Le bismuth et l'étain s'unissent facilement en toutes proportions par la fusion. Une petite quantité de bismuth augmente la fragilité, la ductilité et la sonorité de l'étain. L'alliage de 1 partie de bismuth et de 3 parties d'étain se brise sous le choc du marteau. Pour avoir un alliage complètement ductible, c'est-à-dire se laminant sans gercer, il faut au moins 40 parties d'étain contre 1 partie de bismuth.

Une petite quantité de plomb ajouté aux alliages ductiles d'étain et de bismuth n'apporte à la ductilité qu'une différence à peine sensible.

Si on soumet les alliages de bismuth et d'étain à l'action de l'acide chlorhydrique chaud, on dissout non seulement tout l'étain qui s'y trouve contenu, mais encore une petite quantité de bismuth (Chaudet).

Les alliages de bismuth et d'étain sont plus fusibles que chacun des métaux séparés.

L'alliage de parties égales de bismuth et d'étain fond à + 137° 77 ; celui de 8 parties d'étain et 1 de bismuth à + 197° 77 ; celui de 2 parties d'étain et 1 de bismuth à + 165° 5.

Le point fixe de ces alliages est à + 143 degrés, il correspond au composé Sn^3Bi.

ALLIAGES DE BISMUTH ET DE FER

Le bismuth se combine imparfaitement avec le fer.

Les alliages qui en résultent sont cassants, attirables à l'aimant, lors même que le bismuth y entre dans la proportion de 0,75. Leur densité est moindre que la moyenne des densités des deux métaux.

ALLIAGES DE BISMUTH ET DE MERCURE

On obtient ces alliages soit en triturant le bismuth avec le mercure, soit en versant du mercure chaud dans du bismuth en fusion.

Le mercure peut dissoudre beaucoup de bismuth sans cesser d'être liquide. L'alliage de 1 partie de bismuth et de 2 parties de mercure d'abord mou se durcit lentement ; il cristallise lorsque, après avoir été fondu, on le laisse refroidir lentement. L'alliage de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure est très fusible ; il s'attache aux corps avec lesquels on le met en contact : il peut servir à étamer.

ALLIAGES DE BISMUTH ET D'OR

Le bismuth a une très grande affinité pour l'or et le dissout rapidement. L'alliage formé a une couleur jaune verdâtre ; il est semblable à du mauvais laiton, très fragile, d'une cassure terreuse grenue.

La combinaison se fait avec contraction. Les propriétés de cet alliage continuent d'être à peu près les mêmes lorsque la proportion du bismuth dans le composé s'élève au 0,016 et que l'on ajoute la quantité de cuivre nécessaire pour réduire l'or au titre. Si l'on diminue successivement la proportion de bismuth, celle du cuivre augmentant (l'or étant toujours au titre), la contraction cesse et est remplacée par une dilatation qui devient promptement plus considérable que si le cuivre entrait seul dans l'alliage.

Cette progression est représentée dans le tableau suivant :

COMPOSITION DE L'ALLIAGE		CHANGEMENT DE VOLUME
Or	28,615	— 12
Bismuth	2,460	
Or	28,615	+ 18
Cuivre	1,942	
Bismuth	0,518	
Or	28,615	+ 44
Cuivre	2,201	
Bismuth	0,259	
Or	28,615	+ 47
Cuivre	2,428	
Bismuth	0,032	
Or	28,615	+ 27
Cuivre	2,444	
Bismuth	0,016	

La propriété qu'a le bismuth de rendre l'or cassant est telle que la ductilité de ce métal précieux est altérée lorsqu'on le tient seulement en fusion près du bismuth élevé à la même température (Hatchett, *Trans. phil.*, 1803, p. 26).

ALLIAGES DE BISMUTH ET DE PLATINE

Le bismuth et le platine fondus ensemble se combinent facilement. Tous les alliages de 1 à 24 parties de bismuth sont cassants, et leur cassure présente une apparence foliée. Ils prennent à l'air une couleur pourpre, violette ou bleue. Le bismuth peut à peine en être séparé par la chaleur (Lewis).

ALLIAGES DE BISMUTH ET DE PLOMB

Les alliages de bismuth et de plomb sont gris foncé, leur tissu est grenu et serré; ils sont ductiles, à moins que la proportion du bismuth soit plus considérable que celle du plomb.

Le bismuth augmente beaucoup la dureté et la ténacité du plomb. L'alliage de 3 parties de plomb et de 2 parties de bismuth est dix fois plus dur que le plomb et vingt fois plus tenace que ce métal. L'alliage de 66 parties de plomb et de 34 parties de bismuth ou $Bi\,Pb^2$ est très ductible; il fond à + 166 degrés.

Le point fixe de ces alliages est à + 129 degrés, il correspond à la combinaison $Bi^3\,Pb^2$.

La densité des alliages de plomb et de bismuth est toujours plus grande que la moyenne des densités des deux métaux; elle atteint un maximum pour l'alliage $Bi\,Pb^3$, et elle décroît, à partir de ce point de chaque côté, avec une régularité remarquable.

Ce fait, constaté par M. A. Riche, ressort nettement du tableau suivant :

	DENSITÉ THÉORIQUE	DENSITÉ EXPÉRIMENTALE	DIFFÉRENCE
	—	—	—
Bi^2Pb	10,099	10,232	+ 133
Bi Pb.	10,288	10.519	+ 231
$Bi\,Pb^2$.	10,536	10,931	+ 395
$Bi\,Pb^{2\,1/2}$. . . .	10,622	11,038	+ 416
$Bi\,Pb^3$	10,448	11,108	+ 660
$Bi\,Pb^{3\,1/2}$. . . .	10,748	11,166	+ 418
$Bi\,Pb^4$.	10,797	11,194	+ 397
$Bi\,Pb^5$	10,874	11,209	+ 335
$Bi\,Pb^6$.	10,932	11,225	+ 293
$Bi\,Pb^7$.	10,979	11,235	+ 254

ALLIAGES DE BISMUTH ET DE POTASSIUM

On prépare un alliage de bismuth et de potassium en chauffant, dans un creuset de Hesse couvert, un mélange de 20 parties de poudre de bismuth et 16 parties de crème de tartre finement pulvérisée. Quand le tartre est carbonisé on porte le creuset pendant une demi-heure à la température du rouge blanc.

Après le refroidissement, on trouve, au fond du creuset, l'alliage de potassium et de bismuth sous la forme d'une masse d'un blanc d'argent à cassure lamelleuse.

Cet alliage fond facilement et reste souvent liquide ou pâteux après le refroidissement; il est cassant et facile à réduire en poudre; il décompose l'eau rapidement (Breed, *Ann. de Chim. and Pharm.*, 2e série, t. VI, p. 106).

ALLIAGES DE BISMUTH ET DE SODIUM

On les prépare comme ceux de potassium. Suivant M. Marx, un alliage

renfermant environ volumes égaux de deux métaux se dilate fortement au moment de sa solidification.

ALLIAGES DE BISMUTH ET DE TUNGSTÈNE

Le bismuth en se combinant avec le tungstène forme une masse poreuse cassante, d'un aspect demi-métallique et de couleur brunâtre.

ALLIAGES DE BISMUTH, DE PLOMB ET D'ÉTAIN

Ces alliages, suffisamment tenaces et malléables, sont remarquables par leur grande fusibilité que l'on peut augmenter encore par addition de cadmium.

Voici le point de fusion et la composition des principaux alliages fusibles :

Alliage de Newton, fusible à + 94°,5	Bi.	50,00
	Sn.	31,25
	Pb.	18,75
Alliage de Rose, fusible à + 95°.	Bi.	48,902
	Sn.	23,553
	Pb.	27,545
Alliage de Darcet, fusible à + 95°.	Bi.	49,247
	Sn.	21,210
	Pb	27,553
Alliage de Wood, fusible à + 80°	Bi.	55,74
	Sn	15,73
	Pb.	13,73
	Cd.	16,80
Alliage de Lipowitz, fusible à + 65°.	Bi.	49,98
	Sn.	12,76
	Pb	26,88
	Cd.	10,38

On leur attribue les formules suivantes :

Alliage de Rose	$Bi^7 Sn^{12} Pb^8$.
Alliage de Darcet	$Bi^{13} Sn^{20} Db^{16}$.
Alliage de Wood.	$Bi^4 Pb^2 Cd^2 Sn^4$.
Alliage Lipowitz	$Bi^{11} Pb^{12} Sn^{10} Cd^8$.

La densité de ces alliages dans le vide à + 4 degrés est :

Alliage de Rose	9,5125
Alliage de Darcet	9,6401
Alliage de Wood	9,1106
Alliage de Lipowitz	9,7244

Leur point de fusion peut être abaissé notablement par addition de mercure.

M. W. Spring a déterminé la dilatation des alliages fusibles en mesurant le volume qu'ils occupent à diverses températures. Les résultats de ces expériences, faites avec beaucoup de soin, sont consignés dans les tableaux suivants :

MÉTAL DE ROSE

TEMPÉRATURES	VOLUMES
—	—
0	1,00000
5	1,00122
10	1,00226
15	1,00323
20	1,00443
25	1,00554
30	1,00750
35	1,01106
40	1,01343
45	1,01203
50	0,99467
55	0,99368
60	0,99815
65	1,00632
70	1,01024
75	1,01082
80	1,01140
85	1,01200
90	1,01265
95	Fusion
100	1,04500
105	1,04920
110	1,05237
115	1,05553
120	1,05849
125	1,06101

MÉTAL DE DARCET

TEMPÉRATURES	VOLUMES
—	—
0	1,00000
5	1,00250
10	1,00552
15	1,00736
20	1,00981
25	1,01284
30	1,01531
35	1,01825
40	1,01720
45	1,01320
50	1,01261
55	1,02250
60	1,03160
65	1,03723
70	1,04380
75	1,04662
80	1,04989
85	1,05215
90	1,05395
95	Fusion
100	1.09514
105	1,09913
110	1,10327
115	1,11062
120	1,11465
125	1,11862

MÉTAL DE WOOD

TEMPÉRATURES	VOLUMES
—	—
0	1,00000
5	1,00000
10	0,99950
15	0,99778
20	0,99695
25	0,99585
30	0,99660
35	0,99757
40	0,99889
45	1,00043
50	1,00187
55	1,00345
60	1,00487
65	1,00643
70	1,00832
75	1,01033
80	1,01165
	Fusion
85	1,03150
90	1,03562
95	1,03971
100	1,04382
105	1,04817
110	1,05256
115	1,05688
120	1,06124

MÉTAL DE LIPOWITZ

TEMPÉRATURES	VOLUMES
—	—
0	1,00000
5	1,00152
10	1,00223
15	1,00285
20	1,00367
25	1,00385
30	1,00092
35	0,99838
40	0,99790
45	0,99905
50	1,00133
55	1,00344
60	1,00556
65	1,00793
	Fusion
70	1,03133
75	1,03620
80	1,04057
85	1,04560
90	1,05045
95	1,05500
100	1,06024
105	1,06466
110	1,06952
115	1,07433
120	1,07968

« On voit, par l'inspection des tableaux précédents, que chacun de ces « alliages possède un maximum de densité.

« L'alliage de Darcet offre de grandes analogies dans sa dilatation avec celui « de Rose.

« Les métaux de Wood et de Lipowitz ont leur maximum de densité à une « température relativement basse (+ 25 degrés et + 38° 5) ; leur coefficient de « dilatation à l'état liquide est beaucoup plus considérable que celui des alliages « de Darcet et de Rose ; en revanche, l'augmentation de volume pendant la « fusion est beaucoup plus faible.

« M. Spring a également déterminé la chaleur spécifique des alliages fusibles « par la méthode du refroidissement.

« Les tableaux qui suivent représentent la moyenne de quatre séries d'obser- « vations. »

ALLIAGE DE ROSE

Le poids de l'alliage employé était 93 grammes, la température du calorimètre 24 degrés.

TEMPS	TEMPÉRATURES	TEMPS	TEMPÉRATURES
0	118,50	17	50,00
0,5	113,00	17,5	51,50
1	107,50	18	52,75
1,5	103,00	18,5	53,75
2	98,90	19	54,50
2,5	95,10	19,5	54,75
3	92,50	20	54,75
3,5	90,25	20,5	54,40
4	88,75	21	54,00
,5	88,75	22	53,25
5	88,90	23	52,50
5,5	88,60	24	51,50
6	88,40	25	49,50
6,5	87,90	26	47,25
7	87,70	27	45,00
7,5	86,50	28	42,60
8	85,60	29	40,50
8,5	84,50	30	38,50
9	83,00	31	36,75
9,5	80,40	32	35,10
10	77,10	33	33,75
10,5	73,50	34	32,50
11	70,00	35	31,25
11,5	66,50	36	30,25
12	63,50	37	29,40
12,5	60,80	38	28,50
13	58,10	39	27,75
13,5	55,80	40	27,00
14	53,50	41	26,50
14,5	50,00	42	26,00
15	48,75	43	25,50
15,5	48,00		
16	48,10		
16,5	48,90		

ALLIAGE DE DARÇET

Poids de l'alliage employé, 88gr,05 ; température du calorimètre, 20 degrés.

TEMPS	TEMPÉRATURES	TEMPS	TEMPÉRATURES
—	—	—	—
0	123,00	17	50,00
0,5	117,00	17,5	52,00
1	110,60	18	53,50
1,5	105,00	18,5	54,00
2	100,00	19	54,20
2,5	96,00	19,5	53,80
3	92,00	20	53,20
3,5	90,50	20,5	52,50
4	90,75	21	51,50
4,5	90,60	21,5	50,50
5	90,50	22	49,00
5,5	90,00	23	47,50
6	89,50	24	45,00
6,5	89,00	25	42,80
7	88,50	26	40,75
7,5	88,00	27	38,60
8	87,30	28	36,75
8,5	86,00	29	35,10
9	82,00	30	33,50
9,5	78,00	31	32,30
10	73,60	32	31,00
10,5	70,00	33	29,80
11	66,50	34	29,00
11,5	63,25	35	28,10
12	60,20	36	27,30
12,5	57,50	37	26,70
13	55,00	38	26,00
13,5	52,50	39	25,40
14	50,75	40	25,10
14,5	49,00	41	24,80
15	47,50	42	24,50
15,5	46,50		
16	46,50		
16,5	48,00		

ALLIAGE DE WOOD

Poids de l'alliage employé, 94gr,3 ; température du calorimètre, 23°,50.

TEMPS	TEMPÉRATURES	TEMPS	TEMPÉRATURES
—	—	—	—
0	119,30	8	76,40
0,5	113,50	8,5	76,00
1	107,10	9	75,70
1,5	101,25	9,5	75,30
2	95,50	10	75,00
2,5	91,50	10,5	74,50
3	88,00	11	74,00
3,5	85,00	12	73,00
4	82,25	13	72,00
4,5	80,00	14	71,00
5	78,50	15	69,75
5,5	78,00	16	68,50
6	77,50	17	67,80
6,5	77,40	18	67,50
7	77,00	19	67,50
7,5	76,70	20	66,90

ALLIAGE DE WOOD (*suite*).

TEMPS	TEMPÉRATURES	TEMPS	TEMPÉRATURES
—	—	—	—
21	65,00	39	30,70
22	64,20	40	30,25
23	63,00	41	29,90
24	61,00	42	29,50
25	57,00	43	29,25
26	52,90	44	29,00
27	49,25	45	28,90
28	46,00	46	28,60
29	43,50	47	28,50
30	41,25	48	28,40
31	39,25	49	28,25
32	37,50	50	28,00
33	36,00	51	28,00
34	34,75	52	28,00
35	33,60	53	27,90
36	32,75	54	27,75
37	32,00	55	27,60
38	31,75		

ALLIAGE DE LIPOWITZ

Poids de l'alliage employé, 72gr,85 ; température du calorimètre, 23 degrés.

TEMPS	TEMPÉRATURES	TEMPS	TEMPÉRATURES
—	—	—	—
0	111,00	15	64,40
0,5	103,25	15,5	64,25
1	96,75	16	64,00
1,5	91,00	16,5	63,80
2	85,90	17	63,50
2,5	81,00	17,5	63,00
3	77,00	18	62,00
3,5	74,40	18,5	60,25
4	70,00	19	57,00
4,5	67,60	20	53,00
5	65,25	21	48,90
5,5	53,25	22	45,50
6	63,25	23	42,50
6,5	63,50	24	40,00
7	63,50	25	38,00
7,5	63,50	26	36,25
8	63,50	27	34,90
8,5	63,50	28	33,75
9	63,50	29	32,75
9,5	63,60	30	32,00
10	63,75	31	31,50
10,5	64,00	32	31,00
11	64,10	33	29,90
11,5	64,25	34	30,60
12	64,50	35	30,60
12,5	64,50	35,5	30,75
13	64,60	36	30,75
13,5	64,50	36,5	30,85
14	64,50	37	31,00
14,5	64,50	37,5	31,00

ALLIAGE DE LIPOWITZ (*suite*).

TEMPS	TEMPÉRATURES	TEMPS	TEMPÉRATURES
—	—	—	—
38	31,00	43	31,00
38,5	31,05	44	30,60
39	31,10	45	30,40
39,5	31,15	46	30,00
40	31,30	47	29,50
40,5	31,25	48	29,00
41	31,20	49	28,50
41,5	31,20	50	28,00
42	31,10	51	27,50

« A l'inspection des tableaux précédents, on constate que les alliages de Rose « et de Darcet montrent des propriétés semblables. La température tombe rapi- « dement jusqu'au point où commence la solidification ; là, elle se maintient et « remonte d'une fraction de degré pour finir par tomber ensuite très rapide- « ment. Au point où ces alliages présentent leur maximum de densité, leur « température remonte de 7 degrés environ, puis tombe régulièrement.

« L'alliage de Lipowitz présente les mêmes particularités à un degré beau- « coup moins prononcé. L'alliage de Wood diffère des deux précédents en ce « que, pendant que le métal passe par son maximum de densité, la température « reste constante, et que, pendant tout le temps que dure la solidification, « la température, loin de monter, baisse graduellement.

« Les tableaux relatifs à la dilatation des alliages fusibles montrent que le « phénomène peut être divisé en cinq phases différentes et successives. Pendant « la première phase, le métal se dilate régulièrement ; la seconde phase corres- « pond à une dilatation anormale ; c'est pendant la troisième phase que « l'alliage atteint son maximum de densité ; la dilatation recommence avec la « quatrième phase ; mais le volume est toujours moindre que si la dilatation « avait été régulière ; enfin le métal devient liquide pendant la cinquième phase « et son volume augmente beaucoup.

« En calculant, pour chacune des températures qui limite ces phases succes- « sives, le volume et la chaleur spécifique, on forme les tableaux suivants :

ALLIAGE DE ROSE

TEMPÉRATURES	VOLUMES	CHALEURS SPÉCIFIQUES
—	—	—
29,0	1,00682	0,0474
38,5	1,01295	0,0562
68,2	1,00700	0,0545
100,0	1,04500	0,0881

ALLIAGE DE DARCET

TEMPÉRATURES	VOLUMES	CHALEURS SPÉCIFIQUES
—	—	—
29,0	1,01485	0,0621
41,5	1,01600	0,0528
56,5	1,02493	0,0650
101,3	1,09980	0,8901

ALLIAGE DE WOOD

TEMPÉRATURES	VOLUMES	CHALEURS SPÉCIFIQUES
—	—	—
53,25	1,00265	0,0575
93,00	1,03735	0,0918

ALLIAGE DE LIPOWITZ

TEMPÉRATURES	VOLUMES	CHALEURS SPÉCIFIQUES
—	—	—
28,0	1,0321	0,0654
50,0	1,00115	0,0544
90,5	1,05042	0,0625

« On voit par l'inspection de ces tableaux que les variations de la chaleur « spécifique suivent les variations de volume indépendamment de la tempéra- « ture ; ainsi pour l'alliage de Rose le volume à 38 degrés est plus grand qu'à « 29 degrés ; la chaleur spécifique est aussi plus grande à 38 qu'à 29 degrés ; « à 68 degrés le volume est plus petit qu'à 38 degrés, bien que la température « ait augmenté, de son côté la chaleur spécifique est plus faible (W. Spring, « *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. VII, p. 195).

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LES MÉTALLOÏDES

OXYDES DE BISMUTH

Le bismuth donne avec l'oxygène plusieurs combinaisons qui sont indiquées dans le tableau suivant :

Oxydule	BiO^2
Protoxyde	BiO^3
Acide bismuthique	BiO^5
Bismuthate d'oxyde de bismuth	BiO^3, BiO^5

OXYDULE DE BISMUTH BiO^2

(1) Bi	92,86
O^2	7,14
	100,00

Préparation. — On peut obtenir l'oxydule de bismuth dans plusieurs circonstances que voici :

1° On maintient à l'air du bismuth chauffé à quelques degrés au-dessus de son point de fusion.

(1) Pour calculer la composition centésimale des principaux composés du bismuth, nous avons constamment pris comme équivalent de ce corps le nombre 208.

2° On dissout dans l'acide chlorhydrique équivalents égaux d'oxyde de bismuth BiO^3 et de protochlorure d'étain, et on verse cette solution dans la potasse caustique moyennement concentrée. On obtient un précipité volumineux brun noir d'acide stannique et d'oxydule de bismuth. La potasse concentrée enlève à ce précipité tout l'acide stannique, et laisse l'oxydule de bismuth (Schneider, Poggendorff's, *Annalen*, t. LXXXVIII, p. 45).

3° On verse par petites portions sur du nitrate de bismuth en poudre une solution même étendue de protochlorure d'étain (on doit broyer le mélange dans un mortier après chaque addition de sel d'étain), il se forme immédiatement une poudre jaune foncé qui s'agglomère en masse. Si l'on opère à froid, cette poudre jaune se conserve sans altération pendant plusieurs jours ; mais, à chaud, elle se convertit en une poudre d'un noir gris en passant par les nuances intermédiaires du jaune brunâtre et du brun. La poudre noire elle-même séparée par décantation du liquide et jetée sur un filtre, prend une couleur de moins en moins foncée et se convertit de nouveau à mesure qu'on la lave avec de l'eau dans la poudre jaune primitive. Celle-ci, chauffée à 100 degrés, offre une teinte qui varie du jaune orangé au jaune d'ocre. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique étendu. Les acides minéraux la dissolvent et la solution est précipitée en noir par la potasse.

La composition de cette substance est exprimée par la formule :

$$SnBi^2O^6 + 3HO.$$

Elle perd son eau lorsqu'on la chauffe dans un courant d'acide carbonique. Chauffée à l'air libre elle s'oxyde et se convertit en stannate de bismuth

$$SnBi^2O^8 = SnO^2, 2BiO^3,$$

en même temps sa couleur jaune d'ocre passe au jaune paille.

On peut obtenir la combinaison $SnBi^2O^6$ en mêlant une dissolution très étendue de tartrate d'oxyde de bismuth et de protochlorure d'étain à équivalents égaux avec de la potasse hydratée.

On obtient encore cette même combinaison en traitant à froid l'oxyde de bismuth par une solution de protochlorure d'étain.

$$2BiO^3 + 2SnCl = SnCl^2 + SnBi^2O^6.$$

Lorsqu'on veut préparer l'oxydule de bismuth à l'aide de cette combinaison, on la fait bouillir, à plusieurs reprises, avec de la potasse caustique assez concentrée, en ayant soin d'enlever chaque fois, à l'aide d'un siphon, la potasse qui a servi. On fait ensuite arriver de l'eau chaude dans le ballon même où la décomposition s'est opérée et on remplace cette eau plusieurs fois jusqu'à ce que l'oxydule soit bien lavé. Toutes ces opérations doivent être faites à l'abri du contact de l'air. L'oxydule de bismuth s'est alors déposé dans l'eau sous la forme d'une poudre d'un noir velouté. Après l'avoir recueilli sur un filtre, on

le comprime entre des feuilles de papier et on le sèche à 120 degrés dans un courant d'acide carbonique (H. Schiff., *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXIX, p. 331).

Propriétés. — L'oxydule de bismuth séché à 100 degrés est une poudre cristalline d'un noir gris fort oxydable.

Il est inaltérable à l'air sec. Dans l'air humide, il se convertit lentement en hydrate d'oxyde. Chauffé à 180 degrés à l'air il s'enflamme et brûle comme de l'amadou, en donnant du protoxyde.

L'acide azotique étendu le décompose en protoxyde qui reste dans la dissolution et en bismuth métallique.

L'oxydule de bismuth jouit de propriétés basiques très faibles, on n'a pu jusqu'à présent le combiner qu'à l'acide stannique et à l'acide tartrique.

PROTOXYDE DE BISMUTH ANHYDRE : BiO^3

Bi	89,65
O^3	10,35
	100,00

Préparation. — On peut préparer le protoxyde de bismuth à l'aide des procédés suivants :

1° On oxyde le métal à l'air. Le produit n'est pas pur, il renferme toujours un peu d'oxyde Bi^2O^8.

2° On calcine l'hydrate, le nitrate ou le carbonate de bismuth.

3° On traite, à l'ébullition, un sel de bismuth par un alcali, il se précipite alors sous forme de petites aiguilles microscopiques.

Propriétés. — L'oxyde de bismuth anhydre est une poudre jaune pâle, inodore et insipide, fixe, insoluble dans l'eau, d'une densité égale à 8,2. Cristallisé dans la potasse fondue il affecte la forme de prismes orthorombiques dont le rapport des axes est, d'après M. Nordenskiold :

$$a:b:c = 1:0,8165:1,040.$$

Sous l'influence d'une chaleur rouge, il fond, comme la litharge, en un liquide qui est bu facilement par les creusets spongieux ; c'est grâce à cette propriété qu'on a plusieurs fois proposé de remplacer le plomb par du bismuth dans la compellation des matières d'or et d'argent (Chaudet).

Le protoxyde de bismuth fondu est brun ; par le refroidissement il se prend en une masse jaune cristalline.

Il est facilement réduit par le charbon. Chauffé à 300 degrés dans l'hydrogène, il se réduit partiellement en sous-oxyde BiO^2.

Le soufre et le chlore l'attaquent.

Il jouit de propriétés basiques bien accentuées. Les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique et autres le dissolvent. Fondu, il est attaqué comme la litharge par la silice des creusets et donne naissance à des verres fusibles.

Il se dissout très facilement dans la potasse en fusion.

La solution se suroxyde rapidement au contact de l'air; d'incolore qu'elle était d'abord, elle passe au rouge le plus foncé. Si on l'abandonne alors au refroidissement, elle se prend en une masse brune qui, par des lavages à l'eau, donne une poudre amorphe possédant à très peu près la couleur de l'acide plombique. Cette poudre est anhydre, ne contient pas trace de potasse et constitue probablement l'oxyde Bi^2O^8 (Stan. Meunier, *Comptes rendus*, t. LX, p. 557 et 1233).

Le protoxyde de bismuth ne change pas de couleur sous l'influence de la lumière solaire lorsqu'il est pur; mais il devient gris ou grisâtre lorsqu'il contient des traces d'oxyde ou de chlorure d'argent (H. Rose).

PROTOXYDE DE BISMUTH HYDRATÉ : BiO^3, HO

Bi	86,31
O^3.	9,96
HO.	3,73
	100,00

Préparation. — On précipite, à froid, un sel de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en léger excès.

Propriétés. — Frais préparé, le protoxyde de bismuth hydraté se présente sous la forme de flocons blancs qui deviennent compacts par la dessiccation et donnent une poudre blanche.

Porté à l'ébullition en présence d'un excès d'alcali, il se déshydrate comme l'oxyde de cuivre, dans les mêmes circonstances, et devient jaune.

Il est soluble dans la glycérine et cette solution est réduite par la glucose (Hœve).

Traité par des solutions d'hypochlorites alcalins plus ou moins additionnés d'alcali libre, il se suroxyde et donne de l'acide bismuthique BiO^5, ainsi que le bismuthate de protoxyde de bismuth BiO^3, BiO^5. Il se suroxyde également, lorsque, après l'avoir mis en suspension dans une solution de potasse, on le traite par un courant de chlore.

L'eau oxygénée, dans les mêmes conditions, le transforme en acide bismuthique anhydre.

L'hydrate de protoxyde de bismuth transforme très facilement certains sulfures en oxydes, cette propriété l'a fait utiliser dans l'analyse chimique. C'est ainsi qu'il fait passer rapidement les sulfures d'arsenic à l'état d'acides arsénieux et arséniques. Il a la propriété de précipiter de leurs solutions les sesquioxydes de chrome, de fer ou d'alumine. On peut utiliser cette propriété pour séparer les sesquioxydes en question, de certains protoxydes, tels que ceux de fer, de nickel, de cobalt, de zinc, de cuivre, de plomb (Lebaigue, *Journal de Pharmacie* (3), t. XXXIX, p. 51).

Suivant M. Thomsen, lorsque la décomposition du chlorure de bismuth par l'eau est totale, on obtient l'hydrate de bismuth $BiO^3, 3HO$ et la réaction se fait avec une absorption de chaleur de 6350^c. L'auteur en conclut que le protoxyde de bismuth dégage pour se former 137740^c (*Deutsch Chem. Gell.*, t. XVI, p. 39).

ACIDE BISMUTHIQUE ANHYDRE : BiO^5

Bi	83,87
O^5	16,13
	100,00

Préparation. — 1° On chauffe l'hydrate bismuthique à 130 degrés.

2° On additionne d'eau oxygénée une solution nitrique étendue de sous-nitrate de bismuth, on filtre et on reçoit le liquide dans une solution concentrée d'ammoniaque ; il se fait aussitôt un beau précipité orangé ; on ajoute de temps en temps une certaine quantité d'eau oxygénée. Après digestion dans son eau-mère, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'ammoniaque, puis à l'eau et on le dessèche dans le vide sur de l'acide sulfurique (K. Hasebrœk, *Deutsch Chem. Gell.*, t. XX, p. 213).

Propriétés. — L'acide bismuthique anhydre est une poudre brune. Il perd de l'oxygène lorsqu'on le chauffe au-dessus de 130 degrés. Les corps réducteurs l'attaquent facilement.

L'acide chlorhydrique donne du trichlorure de bismuth avec formation d'eau et dégagement de chlore.

$$BiO^5 + 5HCl = BiCl^3 + 5HO + Cl^2.$$

L'acide sulfurique concentré l'attaque instantanément en dégageant de l'oxygène. L'acide nitrique étendu n'a pas d'action sur l'acide bismuthique anhydre, mais réagit facilement lorsqu'il est concentré. Le même acide chaud le transformerait en un oxyde vert dont la formule serait Bi^2O^9 (Arppe).

Les alcalis en solution n'ont pas d'action sur l'acide bismuthique anhydre.

Ce dernier corps décompose l'eau oxygénée et il est lui-même réduit à l'état d'oxyde Bi^2O^8.

ACIDE BISMUTHIQUE HYDRATÉ : BiO^5, HO

Bi	80,93
O^5	15,57
HO	3,50
	100,00

Préparation. — L'acide bismuthique hydraté prend naissance dans les différentes circonstances que voici :

1° On délaie de l'hydrate de protoxyde de bismuth dans une solution concentrée ($d = 1,38$) et bouillante de potasse, et l'on fait passer un courant rapide de chlore. La liqueur se colore peu à peu et laisse déposer une poudre rouge qui contient du protoxyde non transformé. Pour la débarrasser de cette substance et de la potasse en excès, on la lave à l'eau chaude puis, pendant longtemps à l'eau froide ; on la fait bouillir ensuite pendant quelques minutes avec de l'acide nitrique concentré ; puis on la lave avec de l'acide nitrique de moins en

moins concentré et on termine avec de l'eau ; enfin on la sèche dans une étuve à 100 degrés (Pattison Muir).

2° On fait fondre de la soude dans une capsule de fer ; lorsque la masse est en fusion tranquille on ajoute de l'azotate de bismuth et on continue de chauffer, en remuant constamment, jusqu'à ce que toute la masse soit devenue noire ou brune ; on reprend alors celle-ci par de l'eau bouillante ; on recueille la poudre insoluble, on la fait digérer avec de l'acide azotique froid et étendu, puis on lave le résidu et on le sèche à 100 degrés (Bœttger, *Journ. pratk. Chim.*, t. LXXIII).

3° On traite une solution d'azotate de bismuth par une solution concentrée de cyanure de potassium en excès ; il se forme une poudre brun foncé. Pour la purifier on la fait bouillir avec de l'eau distillée, puis on la soumet à plusieurs lavages dans l'eau froide. Elle représente l'hydrate $BiO^5,2HO$ qui ne perd son eau qu'à 150 degrés. La réaction qui lui donne naissance est bien due au cyanure de potassium, car le cyanate de potasse que pourrait contenir ce corps ne produit rien de semblable (Bœdeker et Deichmann, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 61).

4° On obtient une combinaison d'acide bismuthique et de potasse en chauffant de l'oxyde de bismuth avec un mélange de potasse et de chlorate de potasse. Cette combinaison a probablement pour formule KO,BiO^5.

Propriétés. — L'acide bismuthique desséché est une poudre d'un rouge clair; chauffé à 130 degrés il se déshydrate puis, à une température plus élevée, il perd de l'oxygène et se transforme en bismuthate de protoxyde de bismuth Bi^2O^8. Il bleuit la teinture de gaïac et est réduit à chaud par une solution de sucre alcalinisée ; dans cette réduction on obtient des oxydes jaunes intermédiaires, puis le métal. L'acide sulfurique concentré le décompose; il se forme du sulfate de protoxyde de bismuth et il se dégage de l'oxygène.

SELS DE L'ACIDE BISMUTHIQUE

L'acide bismuthique jouit de propriétés acides vis-à-vis certaines bases, mais les combinaisons obtenues n'ont généralement pas été isolées à l'état de pureté suffisante.

M. Jacquelain (*Annales de Chimie et de Physique* (2), t. LXVI, p. 113) a préparé de la façon suivante trois bismuthates de potasse :

1° *Bismuthate de potasse.* — On fait fondre de la potasse caustique dans un creuset d'argent, on projette de l'oxyde de bismuth, on chauffe un quart d'heure en élevant la température, toute la masse entre en fusion, devient transparente et acquiert une nuance ocreuse très foncée. Après refroidissement lent, on trouve au fond du creuset une masse remplie de petits cristaux lamelleux possédant la couleur et l'éclat de l'aventurine.

2° *Bismuthate puce de potasse.* — On fait arriver un courant rapide de chlore sur une dissolution de 40 grammes de potasse dans 500 grammes d'eau dont la température doit être maintenue entre 90 et 100 degrés. On lave le pré-

cipité par décantation jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de chlore, on le recueille et on le sèche à 100 degrés.

3° *Bismuthate pourpre de potasse.* — On opère comme pour le précédent, mais au lieu de mettre 500 grammes d'eau, on n'ajoute que la quantité strictement nécessaire pour effectuer à froid la dissolution des 40 grammes de potasse.

Les deux premiers lavages du produit doivent être faits à l'aide de l'alcool ; on peut alors employer de l'eau pure pour entraîner le reste de la potasse.

Les formules que l'auteur assigne à ces trois produits ne correspondant pas à des composés bien définis, nous ne les transcrirons pas.

M. Mestchersky a essayé de préparer les sels barytiques de l'acide bismuthique en fondant ensemble de l'oxyde de bismuth, de la baryte et du chlorate de potasse ou du salpêtre, mais il n'a pas obtenu des produits de composition constante, parce que les bismuthates de baryte formés se décomposent en dégageant de l'oxygène dès qu'on lave la masse fondue avec de l'eau. Les précipités obtenus sont noirs ou nuancés de rouge ou de brun.

M. Pattison Muir n'a pu, malgré des recherches sérieuses faites dans ce sens, obtenir des sels de l'acide bismuthique.

On ne doit accepter que sous toutes réserves, les combinaisons étudiées jusqu'à ce jour sous le nom de bismuthates, ces corps nécessitent de nouvelles recherches.

BISMUTHATES DE PROTOXYDE DE BISMUTH

L'acide bismuthique semble se combiner en proportions variables avec l'oxyde de bismuth ; ces composés prennent généralement naissance toutes les fois que le protoxyde est soumis à une influence oxydante en présence d'un alcali.

Préparation. — On réalise ces conditions par plusieurs procédés que voici :

1° On calcine, au contact de l'air, du protoxyde de bismuth avec de la potasse. Lorsque la masse est entièrement colorée, on prolonge encore l'action pendant quelques minutes. On reprend le sel par l'eau, on le fait bouillir dans cette solution alcaline pour le déshydrater et le rendre inattaquable par l'acide nitrique ; on sait que la réaction est terminée lorsque le précipité qui était jaune est devenu brun. Pour le purifier, on le lave avec de l'acide nitrique étendu et ensuite avec de l'acide nitrique concentré qui enlève les dernières traces de protoxyde non attaqué. Il correspond à la formule $Bi^2O^8 = BiO^3, BiO^5$ (Frémy, *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. XII, p. 493).

2° On fait digérer du nitrate de bismuth à la température ordinaire avec du chlorure de chaux du commerce, on obtient une combinaison orangée $BiO^3, 3BiO^5$ qui, bouillie avec les hypochlorites fortement alcalinisés, donne le composé BiO^3, BiO^5 (Schiff.).

3° On sature de chlore une solution d'azotate ou de chlorure de bismuth et,

ajoutant ensuite de la potasse, on obtient un précipité jaune hydraté qui, après dessiccation, a pour formule $(BiO^3)^3, BiO^5$ (Arppe).

4° On fait passer du chlore dans une solution de potasse peu concentrée, on arrête l'action du chlore lorsque le précipité a pris une couleur chocolat, on obtient un produit qui, après lavages à l'eau et ébullition de quelques moments avec l'acide azotique, forme une poudre d'un jaune brun ayant pour composition Bi^2O^8, HO et qui perd son eau à 137 degrés (Pattison Muir, *Journal of the Chemical society*, 1877, p. 24).

Dans les mêmes circonstances, suivant la concentration de l'acide azotique et la durée de son action, on peut obtenir l'hydrate jaune orangé $Bi^2O^8, 2HO$ (Schrader, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXI, p. 204).

Propriétés. — Le bismuthate de bismuth BiO^3, BiO^5 anhydre est une poudre brune insoluble dans l'eau. Les acides le décomposent sous l'influence de la chaleur, dégagent de l'oxygène et produisent des sels de protoxyde de bismuth. Chauffé à 250 degrés il se convertit en protoxyde. Il bleuit la teinture de gaïac comme l'acide bismuthique et est réduit à chaud par une solution de sucre alcalinisée.

Dans cette réduction on obtient des oxydes jaunes intermédiaires, puis le métal.

SULFURES DE BISMUTH

On ne connaît que deux sulfures de bismuth correspondant aux deux oxydes de ce métal. En voici la composition :

Sous-sulfure	BiS^2
Sulfure	BiS^3.

SOUS-SULFURE DE BISMUTH : BiS^2

Bi	86,67
S^2	13,33
	100,00

On peut obtenir le sous-sulfure de bismuth de deux manières, soit par voie sèche, soit par voie humide.

Préparation par voie sèche. — 1° On chauffe au rouge blanc dans les proportions convenables, un mélange de bismuth et de soufre, puis on fait refroidir rapidement le résultat de l'opération. On obtient une masse cristalline radiée dans laquelle on trouve assez souvent une agglomération de cristaux assez gros et assez nets (Mather).

2° On fait fondre des poids égaux de bismuth et de sulfure de bismuth BiS^3, puis on abandonne la masse à un refroidissement lent. Le sous-sulfure cristallise dans l'excès de métal qu'on peut décanter quand il est encore en fusion (Wertheim).

Préparation par voie humide. — On dissout dans la potasse caustique 8 grammes de tartrate de bismuth. On étend cette solution avec une quantité d'eau suffisante pour former 1500 centimètres cubes. On ajoute à cette liqueur une solution de 2 grammes de protochlorure d'étain dans la potasse caustique. Cette addition a pour but de réduire l'oxyde de bismuth BiO^3 en oxydule BiO^2. On fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers la liqueur brune. Il ne se précipite que du sulfure de bismuth, le sulfure d'étain restant en solution dans la liqueur alcaline.

La poudre noire ainsi obtenue, après avoir été lavée à l'eau alcaline d'abord, puis à l'eau chaude, et séchée au bain-marie, paraît constituer un hydrate de sous-sulfure $BiS^2 + 2HO$ (Schneider, Poggendorff's, *Annalen*, t. XCVII, p. 480).

Propriétés. — Le sous-sulfure de bismuth fondu est grisâtre, doué de l'éclat métallique, cristallisé en aiguilles quadratiques dont la densité est 7,3.

Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il supporte une haute température sans abandonner de soufre.

Chauffé au rouge sombre dans un tube en verre vert traversé par un courant de vapeur d'eau, il ne se décompose pas sensiblement. Mais, au-dessus de cette température, il y a dégagement d'une faible quantité d'hydrogène sulfuré; après l'opération on aperçoit çà et là à la surface du sulfure, de petites gouttelettes très brillantes de métal fondu (V. Regnault, *Annales de Chimie et de Physique* (2), t. LXII, p. 327).

Le sulfure préparé par voie humide est terne, mais il prend l'éclat métallique par le frottement.

Traité par l'acide chlorhydrique, il donne de l'hydrogène sulfuré, du chlorure de bismuth et du bismuth métallique spongieux qui se dissout lui-même (Schneider Poggendorff's, *Annalen*, t. XCVII, p. 480). La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$3BiS^2 + 6HCl = 2BiCl^3 + 6HS + Bi.$$

SULFURE DE BISMUTH : BiS^3

Bi	81,25
S^3	18,75
	100,00

Le sulfure de bismuth se rencontre dans la nature sous le nom de bismuthine. Nous avons déjà décrit cette substance en parlant des composés naturels du bismuth.

On peut préparer le sulfure de bismuth artificiellement, soit par voie sèche, soit par voie humide.

Préparation par voie sèche. — On fond du bismuth avec du soufre en excès; toutefois, malgré cette précaution, le sulfure obtenu n'est pas pur et contient presque toujours des cristaux de sous-sulfure.

Préparation par voie humide. — On fait passer un courant d'hydrogène

sulfuré à travers une solution de chlorure de bismuth ; on obtient un précipité qui est probablement le sulfure hydraté.

Propriétés. — Le sulfure de bismuth précipité est une poudre noire floconneuse insoluble dans l'eau.

Chauffé à 200 degrés dans une dissolution d'un sulfure alcalin, il devient anhydre et cristallisé ; il est alors identique avec le sulfure naturel (de Senarmont).

Chauffé au rouge sombre à l'abri de l'air, il se volatilise et donne par refroidissement des cristaux soyeux. Au-dessus du rouge sombre il se décompose et abandonne facilement une partie de son soufre.

Les acides l'attaquent. L'acide chlorhydrique concentré le dissout à l'ébullition avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de chlorure de bismuth. L'acide sulfurique l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique réagit facilement en mettant du soufre en liberté.

Les alcalis et les sulfures alcalins n'attaquent pas le sulfure de bismuth.

SULFOSELS DE BISMUTH

Le sulfure de bismuth peut se combiner aux autres sulfures pour donner naissance à des sulfures doubles; on ne connaît encore qu'un très petit nombre de ces composés.

On rencontre dans la nature des sulfures doubles de plomb et de bismuth connus sous le nom de *Chiavatite*, *Cosalite* et *Kobellite*. Cette dernière substance, qui renferme un peu de fer et de cuivre, aurait, à l'état de pureté, la composition exprimée par la formule suivante :

$$3\,PbS,\ BiS^3.$$

On rencontre aussi dans la nature un sulfure triple de bismuth de plomb et de cuivre nommé *Patrinite* ou *Nadelerz*, dont voici la formule probable :

$$2\,(PbS,\ CuS)\,BiS^2.$$

M. Schneider (Poggendorff's, *Annalen*, t. CXXXVI, p. 461, 1869, n° 3, t. CXXXVIII, p. 299, 1869, n° 10), a obtenu les sulfobismuthites de potasse et de soude.

Le *sulfobismuthite de potasse* $KBiS^4 = BiS^3, KS$ s'obtient en fondant six parties de carbonate de potasse, six parties de soufre et une partie de bismuth ; le produit fondu et lavé à l'eau laisse des aiguilles à éclat métallique d'un gris d'acier souvent accolées normalement à un cristal plus volumineux et terminées par un pointement octaédrique. Ce produit supporte une température élevée, à l'abri de l'air, sans subir d'altération ; calciné au contact de l'air, il brûle en laissant un résidu qui paraît renfermer du sulfate de potasse et du sulfate basique de bismuth. L'acide chlorhydrique le décompose totalement avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sulfobismuthite de soude $NaBiS^4 = BiS^3, NaS$ se présente sous la forme de

petits prismes très brillants, d'un gris d'acier offrant les mêmes caractères que la combinaison potassique et se préparant de même. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se réduit en laissant un résidu de bismuth et de sulfure de sodium irréductible.

OXYSULFURE DE BISMUTH

Nous avons déjà signalé un minéral de l'Atlas nommé *Karenilite*. Suivant M. Hermann (*Répertoire de Chimie pure et appliquée*, 1858, t. I, p. 370), cette substance, débarrassée par l'action d'un acide faible, d'une petite quantité d'hydro-carbonate de bismuth qui se trouve dans l'intervalle des lames cristallisées, a donné à l'analyse.

Bi	91,26
O	5,21
S	3,53
	100,00

ce qui correspond à la formule d'un oxysulfure de bismuth

$$Bi^2O^3S = BiS, BiO^3.$$

Le même auteur (*loco citato*) obtient un oxysulfure, en chauffant au rouge sombre un mélange de 40 parties de soufre et de 142 parties d'oxyde de bismuth; il reste une masse métallique grise assez friable, qui ne renferme pas de bismuth métallique. Cette matière, dont l'analyse n'a point été faite, aurait pour formule

$$2BiS, BiO^3 + 2BiS^3, BiO^3$$

d'après les quantités de matière employée pour la synthèse et la quantité d'acide sulfureux dégagée.

Il est à remarquer que cette formule proposée par M. Hermann pourrait s'écrire plus simplement :

$$2BiS^2, BiO^3.$$

SULFOCHLORURE DE BISMUTH : BiS^2Cl ou $BiCl^3, 2BiS^3$:

Bi	75,50
S^2	11,61
Cl	12,89
	100,00

Préparation. — Elle peut être faite de différentes manières :

1° On fond, à l'abri de l'air, 8 parties de chlorure double de bismuth et d'ammoniaque avec 1 partie de soufre; après le refroidissement, on traite la masse par l'acide chlorhydrique très étendu. Le sulfochlorure non attaqué reste sous la forme d'aiguilles cristallines blanches (Schneider).

2° On chauffe à 300 degrés, du chlorure de bismuth ammoniacal dans un courant d'hydrogène sulfuré, on laisse refroidir et on traite par l'acide chlorhydrique (Schneider).

3° On chauffe jusqu'à fusion, dans un ballon de verre, du chlorure double de bismuth et d'ammoniaque, puis on y projette par portions du sulfure de bismuth. L'action est très vive; on laisse refroidir et on reprend par l'acide chlorhydrique étendu (Schneider);

4° On fait agir du soufre sur le chlorure de bismuth (Pattison Muir).

Propriétés. — Le sulfochlorure de bismuth se présente sous la forme de cristaux blancs ou d'aiguilles cristallines insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu.

SULFOIODURE DE BISMUTH : BiS^2I ou $BiI^3,2BiS^3$:

Bi	56,67
S^2	8,72
I	34,61
	100,00

Préparation. — 1° On dissout jusqu'à saturation du sulfure de bismuth dans de l'iodure de bismuth fondu. On laisse refroidir et on reprend la masse par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout l'iodure de bismuth en excès (R. Schneider, Poggendorff's, *Annalen*, t. CX, p, 147, et *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 422).

2° On dispose dans un creuset assez spacieux des couches alternatives d'iode, de soufre et de sulfure de bismuth, puis on soumet tout à une calcination prolongée (Linau).

Propriétés. — Le sulfoiodure préparé par le procédé de M. Linau a la forme de longues aiguilles d'un gris d'acier.

L'eau bouillante et les acides étendus sont sans action sur ce corps. L'acide chlorhydrique bouillant l'attaque avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'acide azotique, dans les mêmes conditions, met en liberté de l'iode et du soufre. La potasse chaude enlève l'iode sous forme d'iodure de potassium, et il reste un résidu d'oxysulfure.

SÉLÉNIURE DE BISMUTH : $BiSe^3$.

Bi	63,56
Se^3	36,44
	100,00

Préparation. — Le bismuth fondu s'unit facilement au sélénium avec faible dégagement de lumière. Pour avoir un composé défini correspondant à la forfule $BiSe^3$, il faut faire subir au produit obtenu, plusieurs fusions successives.

Propriétés. — Le séléniure de bismuth est liquide à la chaleur rouge et doué d'une surface miroitante. Après le refroidissement, il se présente sous la forme d'une masse brillante de couleur blanche, argentine, et dont la cassure est cristalline. Sa densité est de 6,82.

Au chalumeau, sur le charbon, il colore la flamme en bleu et dégage une forte odeur d'acide selenieux ; il se forme en même temps une première auréole jaunâtre d'oxyde de bismuth, et autour de celle-ci une seconde blanche d'acide sélénieux.

Le séléniure de bismuth n'est pas attaqué par les acides non oxydants, mais il l'est facilement par l'acide azotique et l'eau régale, qui dissolvent le bismuth et séparent le sélénium.

SÉLÉNIOCHLORURE DE BISMUTH : $BiSe^2Cl = BiCl^3, 2BiSe^3$.

Bi	64,40
Se^2	24,61
Cl	10,99
	100,00

Préparation. — On projette du séléniure de bismuth dans du chlorure double de bismuth et d'ammonium en fusion.

Le sélénium se dissout en donnant à la masse une coloration rouge brun. Par le refroidissement, le séléniochlorure donne des petits cristaux brillants, d'un gris d'acier, mélangés d'un excès de chlorure de bismuth. On les débarrasse de ce dernier produit en les lavant à l'acide chlorhydrique faible.

Propriétés. — Le séléniochlorure de bismuth est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique. Il est attaqué facilement par l'acide azotique, qui met en liberté du séléniure de bismuth, et, en général, par tous les réactifs oxydants de la voie humide (Schneider).

TELLURURE DE BISMUTH

Le tellure et le bismuth peuvent être fondus ensemble en toutes proportions; mais on n'a encore isolé aucun produit correspondant à un tellurure de bismuth de composition définie.

Nous avons déjà signalé et décrit un sulfotellurure de bismuth naturel connu sous le nom de *tétradymite*. Ce minéral, que l'on rencontre dans différentes contrées, n'offre pas une composition constante; néanmoins on lui attribue généralement la formule $BiTe^2S$.

COMBINAISONS DU BISMUTH

AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR

CHLORURES DE BISMUTH

BICHLORURE DE BISMUTH : $BiCl^2$.

Bi	74,55
Cl^2	25,45
	100,00

Préparation. — Le bichlorure de bismuth, découvert par Weber en 1859, peut être préparé de différentes manières :

1° On fait arriver un courant lent de chlore à la partie supérieure d'une cornue contenant du bismuth chauffé à son point de fusion (Weber, Poggend., *Ann.*, t. CVII, p. 596) ;

2° On réduit le trichlorure de bismuth en le chauffant avec divers corps, tels que le bismuth métallique, le phosphore, le zinc, l'étain, le mercure, l'argent (Weber);

3° On mélange aussi intimement que possible du sous-chlorure de mercure et du bismuth métallique, puis on chauffe ce mélange pendant trois ou quatre heures à une température de 400 degrés, à l'abri du contact de l'air; le mercure se volatilise complètement et il reste du bichlorure à peu près pur (Schneider). La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$2Hg^2Cl + Bi = 4Hg + BiCl^2.$$

Propriétés. — Le bichlorure de bismuth est une masse cristalline, brun noir très fusible, peu volatile, se transformant facilement en trichlorure par un excès de chlore.

L'eau et le sel ammoniac en solution concentrée le décomposent. Chauffé au contact de l'air, il donne du bismuth métallique et du trichlorure de bismuth qui se volatilise, mais il se forme en même temps une poudre cristalline blanche, douce au toucher qui est un oxychlorure dont la formule est Bi^2ClO^3.

Ce dernier résultat fait supposer à M. Dehérain que la formule du bichlorure doit être doublée, c'est-à-dire Bi^2Cl^4 ; dans ce cas, l'oxychlorure formé ne serait autre chose que ce chlorure dans lequel trois équivalents de chlore seraient remplacés par trois équivalents d'oxygène.

Pour M. Dehérain, le bichlorure de bismuth doit être rangé parmi les chlorures singuliers analogues aux oxydes singuliers de la forme MO^2. Le bichlorure de bismuth, en effet, ne se combine pas aux chlorures alcalins pour donner des chlorosels, mais tend à se transformer en trichlorure, qui est un corps acide bien caractérisé (Dehérain, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LIV, p. 724).

TRICHLORURE DE BISMUTH : $BiCl^3$.

Bi	66,14
Cl^3.	33,86
	100,00

Préparation. — 1° On fait passer un courant rapide de chlore sur du bismuth chauffé. Le chlorure distille et va se solidifier dans un récipient disposé à dessein.

2° On distille un mélange intime de une partie de bismuth métallique avec deux parties de protochlorure de mercure.

$$6HgCl + Bi = 3Hg^2Cl + BiCl^3.$$

Propriétés. — Le trichlorure de bismuth est un corps solide transparent à texture cristalline, déliquescent, fondant à 225-230 degrés.

Sa densité de vapeur prise trois fois par M. Jacquelain a été trouvée être 11,83; 11,16; 11,06.

Il est volatil; placé à la surface du mercure, il tournoie avec d'autant plus de rapidité que les fragments qu'on y dépose sont plus petits. Ce mouvement de rotation s'interrompt aussitôt que la surface du mercure est recouverte d'une pellicule d'oxychlorure, et la rapidité peut s'accroître si l'on dirige sur la surface du bain métallique de l'air exhalé des poumons.

La chaleur de formation du trichlorure de bismuth à partir des éléments minéraux a été trouvée être de 90630 calories.

Le trichlorure de bismuth est soluble dans l'acide chlorhydrique ou dans une très petite quantité d'eau, en donnant un liquide sirupeux; une plus grande quantité d'eau l'attaque; il se forme de l'oxychlorure BiO^2Cl et de l'acide chlorhydrique.

$$BiCl^3 + 2HO = 2HCl + BiO^2Cl.$$

La solution chlorhydrique évaporée abandonne de fines aiguilles blanches, qui sont probablement le chlorhydrate de chlorure de bismuth ou acide chlorobismuthique.

$$BiCl^3, 2HCl.$$

Le trichlorure de bismuth chauffé dans un courant d'hydrogène est d'abord réduit à l'état de bichlorure, puis à l'état métallique. Sublimé au contact de l'air, il se transforme en oxychlorure.

Action du gaz ammoniac sur le trichlorure de bismuth. — Le trichlorure de bismuth donne, avec le gaz ammoniac, trois combinaisons distinctes. On les obtient en faisant passer le gaz desséché sur le chlorure placé dans une cornue de verre et légèrement chauffé.

La cornue renferme, lorsque l'opération est terminée, une substance rouge

mêlée avec une matière verte. Ce sont deux combinaisons de chlorure de bismuth et d'ammoniaque, qu'il est assez difficile de séparer.

Le récipient qui fait suite à la cornue renferme une troisième combinaison plus volatile qui est entraînée par le courant gazeux :

1° La combinaison rouge, assez stable, fond sous l'influence du feu et cristallise par refroidissement; les analyses lui assignent la formule

$$2\,Bi\,Cl^3,\ Az\,H^3.$$

Traitée par l'acide chlorhydrique, cette combinaison fixe l'acide et se transforme en chlorosel formé d'aiguilles déliquescentes, qui ont pour formule $2\,Bi\,Cl^3, Az\,H^4Cl$; elles se forment d'après l'équation

$$2\,Bi\,Cl^3,\ Az\,H^3 + H\,Cl = 2\,Bi\,Cl^3,\ Az\,H^4\,Cl.$$

2° La combinaison verte ne peut être obtenue à l'état de pureté; les analyses faites donnent des nombres assez différents de ceux qu'exige la formule,

$$Bi\,Cl^3,\ 2\,Az\,H^3,$$

mais on peut lui attribuer cette formule, car sous l'influence de l'acide chlorhydrique elle donne un chlorosel cristallisé en lames hexagonales, très facile à purifier et qui a été obtenu différemment par M. Jacquelain.

$$Bi\,Cl^3,\ 2\,Az\,H^3 + 2\,H\,Cl = Bi\,Cl^3,\ 2\,Az\,H^4\,Cl.$$

3° La combinaison volatile que l'on trouve dans le récipient faisant suite à la cornue est, dès la première opération, assez pure pour qu'il soit possible d'établir sa formule, qui est :

$$Bi\,Cl^3,\ 3\,Az\,H^3$$

traitée par l'acide chlorhydrique, cette combinaison se transforme en un beau chlorosel cristallisé en lames rhomboïdales, décrit par M. Arppe :

$$Bi\,Cl^3,\ 3\,Az\,H^3 + 3\,H\,Cl = Bi\,Cl^3,\ 3\,Az\,H^4\,Cl$$

(Dehérain, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LIV, p. 725).

Action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur le trichlorure de bismuth. — L'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur le trichlorure de bismuth est différente de celle du gaz ammoniac.

En faisant arriver une dissolution de trichlorure de bismuth dans une atmosphère de gaz hydrogène phosphoré, il se forme un précipité qui, desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, fournit à l'analyse des chiffres correspondant à un équivalent de bismuth pour un équivalent de phosphore, plus une certaine quantité de chlore.

Ce corps dérive de la décomposition par l'eau d'une substance noire formée en premier lieu, qui perd rapidement du phosphore et du chlore, et il reste une poudre grise de bismuth métallique.

En faisant agir le chlorure de bismuth sec, chauffé à 100 degrés sur l'hydrogène phosphoré, on obtient un corps noir avec dégagement de chlore. Le corps noir est probablement le phosphure BiPh. Il brûle à une température peu élevée, en donnant un résidu de bismuth non entièrement exempt de phosphore (Cavazzi, *Gazetta chimica italiana*, t. XIV, p. 219).

Le chlorure de bismuth forme, avec les métaux alcalins, des chlorosels dont l'étude sera faite plus loin.

En faisant réagir du bromure de potassium sur le trichlorure de bismuth, M. Atkinson a obtenu le corps

$$BiCl^3, 2KBr + 4HO.$$

CHLORURE SALIN DE BISMUTH : Bi^3Cl^8.

Bi^3.	68,72
Cl^8.	31,28
	100,00

Lorsqu'on fait agir du chlore sur le bichlorure de bismuth pour le transformer en trichlorure, on obtient souvent un chlorure intermédiaire d'un jaune rougeâtre, correspondant à la formule

$$Bi^3Cl^8.$$

Ce corps est décomposable par l'eau, il ne se combine pas aux chlorures alcalins ; la chaleur le décompose en chlore, bichlorure et trichlorure.

$$Bi^3Cl^8 = Cl + 2BiCl^2 + BiCl^3,$$

il semble donc se comporter comme un chlorure salin (Dehérain).

CHLOROSELS DE BISMUTH

Le trichlorure de bismuth peut se combiner avec les chlorures alcalins, en proportions variables pour donner naissance à des chlorosels que nous allons étudier.

CHLORURE DOUBLE DE BISMUTH ET DE POTASSIUM : $BiCl^3, 2KCl$.

1° Le sel anhydre a été obtenu par M. Arppe sous forme de tables rhomboïdales ;

2° M. Jacquelain (*Annales de Chimie et de Physique* (2), t. LXVI, p. 113) a obtenu l'hydrate

$$BiCl^3, 2KCl + 4HO$$

Pour le préparer, on mêle équivalents égaux de chaque chlorure, puis on chauffe la masse avec une quantité d'eau acidulée d'acide chlorhydrique telle que tout se dissolve à la première ébullition. On évapore lentement et on laisse cristalliser par le repos. Les cristaux déliquescents sont desséchés à l'aide de papier Joseph;

5° Suivant M. Rammelsberg (Poggendorff's, *Annalen*, t. CVI, p. 145), pour obtenir l'hydrate

$$Bi\,Cl^3, 2\,K\,Cl + 5\,HO,$$

on dissout du bismuth dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, puis on chasse l'acide libre par évaporation, et on ajoute de l'eau et du chlorure de calcium dans la proportion d'un équivalent de potassium pour un de bismuth : on obtient ainsi une solution limpide qui, par évaporation lente, donne des octaèdres à base rhombe.

CHLORURE DOUBLE DE BISMUTH ET DE SODIUM

M. Jacquelain a obtenu l'hydrate

$$Bi\,Cl^3, Na\,Cl + 6\,HO$$

en employant la méthode qui lui avait servi à préparer le chlorure double de bismuth et de potassium. Le sel formé cristallise en octaèdres dérivant du prisme orthorombique.

CHLORURES DOUBLES DE BISMUTH ET D'AMMONIUM

1° En utilisant la méthode indiquée précédemment, M. Jacquelain a préparé le chlorure double anhydre

$$Bi\,Cl^3, 2\,Az\,H^4\,Cl.$$

M. Dehérain, ainsi que nous l'avons déjà vu, a obtenu le même produit en traitant le chlorure ammoniacal $Bi\,Cl^3, 2\,Az\,H^3$ par l'acide chlorhydrique.

L'hydrate

$$Bi\,Cl^3, 2\,Az\,H^4\,Cl + 5\,HO$$

a été réalisé par M. Rammelsberg, en remplaçant dans la préparation du chlorure double de bismuth et de potassium le chlorure de potassium par celui d'ammonium;

2° Le chlorure double

$$2\,Bi\,Cl^3, Az\,H^4\,Cl$$

se forme lorsqu'on traite le chlorure ammoniacal $2\,Bi\,Cl^3, Az\,H^3$ par l'acide chlorhydrique (Dehérain).

3° Dans des conditions analogues, on a le sel double

$$BiCl^3, 3AzH^4Cl$$

que M. Arppe a obtenu différemment sous forme de tables hexagonales, en faisant agir trois équivalents de sel ammoniac sur un équivalent de trichlorure de bismuth;

4° Les eaux mères du chlorure $2BiCl^3, 2AzHCl + 5HO$ renferment, suivant M. Rammelsberg, un autre sel correspondant à la formule

$$2BiCl^3, 5AzH^4Cl,$$

ce corps cristallise dans le système hexagonal; les cristaux sont ordinairement maclés suivant a^1.

OXYCHLORURES DE BISMUTH

Le chlorure de bismuth paraît se combiner en diverses proportions avec l'oxyde de bismuth; voici les principaux composés obtenus et signalés :

1° Nous avons déjà vu que le trichlorure de bismuth chauffé au contact de l'air donnait une poudre blanche cristalline correspondant à la formule

$$Bi^2ClO^3 = BiO^3, BiCl ?$$

2° Nous avons vu également que le trichlorure de bismuth, en présence d'un excès d'eau froide, se décomposait en acide chlorhydrique et en un oxychlorure ayant pour formule :

$$BiO^2Cl = 2BiO^3, BiCl^3.$$

Pour le préparer, on dirige un courant de vapeur d'eau dans le trichlorure maintenu en fusion, puis on évapore à siccité pour débarrasser le produit du chlorure acide auquel a donné naissance la décomposition de l'eau.

Il est fixe, inaltérable au feu; chauffé au rouge, il passe au jaune, puis redevient blanc par refroidissement. Il est soluble à chaud et sans décomposition dans l'acide nitrique, puisqu'après l'évaporation on le retrouve tout entier avec ses caractères; l'acide chlorhydrique l'attaque et le convertit en chlorhydrate de chlorure qui, à son tour, après évaporation à siccité, laisse de l'oxychlorure en quantité moindre que celle employée. L'acide sulfurique le transforme à chaud en sulfate, et la potasse très concentrée en oxyde. Le chlore enfin, à une température du rouge sombre, en chasse l'oxygène, et l'oxychlorure se change en chlorure anhydre qui se volatilise sans résidu.

Cet oxychlorure est connu, dans l'industrie, sous le nom de *blanc de perle*, parce qu'il est employé pour la fabrication des perles artificielles de qualité inférieure (Jacquelain).

3° On trouve à Cerro de Tazna, dans la mine de bismuth de Constancia, en Bolivie, un oxychlorure de bismuth connu sous le nom de *Daubreite*.

L'analyse réitérée des divers fragments de la partie la plus pure du minéral conduit à la formule

$$4\,Bi\,O^3,\ Bi\,Cl^3.$$

C'est une masse terreuse, d'un blanc jaunâtre ou grisâtre, dans laquelle on trouve un grand nombre de lamelles cristallines d'un éclat nacré et opaque; il en résulte une texture fibreuse. Sa dureté ne dépasse pas 2 à 2,5, la densité est de 6,4 à 6,5.

Au chalumeau, ce minéral colore la flamme en bleu pâle. Si on en expose au feu un fragment mince et allongé, il fond à l'instant, à son extrémité, en produisant de la fumée, et la matière fondue est noire et compacte.

Chauffée dans un tube fermé par un bout, la matière change d'abord de couleur et devient grisâtre en dégageant de l'eau, qui donne une réaction fort acide. Si l'on prolonge l'action du feu, mais pas assez pour fondre la matière, elle redevient jaune et il ne se produit pas de sublimé.

L'acide chlorhydrique à chaud dissout facilement le minéral, sans effervescence ni résidu. La dissolution est d'un jaune plus ou moins intense, selon le degré de concentration; si l'acide est en quantité suffisante, elle ne se trouble pas par l'addition d'eau (Domeyko, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXII, p. 922).

4° Le trichlorure de bismuth, sublimé au contact de l'air, se transforme en un oxychlorure de la forme

$$Bi^3\,Cl^3\,O^4 = 2\,Bi\,O^2,\ Bi\,Cl^3.$$

Cet oxychlorure se produit également lorsqu'on fait agir l'acide nitreux sur le trichlorure de bismuth fondu.

C'est une poudre cristalline jaune rougeâtre inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau. Chauffé, il fond en une masse pâteuse qui émet des vapeurs de trichlorure de bismuth (Pattison Muir, *Journal. Chem. soc.*, 1877, t. II, p. 128).

BROMURES DE BISMUTH

Suivant M. Jacquelain (*Annales de Chimie et de Physique* (2), t. XXXVIII, p. 318), le bismuth ne se combine pas au brome à la température ordinaire, mais il est attaqué lorsqu'il contient de l'arsenic, et l'intensité de l'attaque est proportionnelle à la quantité d'arsenic contenu.

BIBROMURE DE BISMUTH : $Bi\,Br^2$.

Bi	56,52
Br^2	43,48
	100,00

L'existence du bibromure de bismuth est encore problématique. On sait seulement que le tribromure de bismuth, chauffé avec la moitié de la quantité de

bismuth qu'il renferme ou avec d'autres métaux, donne une masse brune qui, par le refroidissement, se prend en aiguilles cristallines offrant des caractères analogues à ceux du bichlorure $BiCl^2$ et constituant peut être le bibromure $BiBr^2$. Mais cette substance n'a pas été obtenue à l'état de pureté; l'analyse a toujours indiqué un excès de bismuth tenu probablement en dissolution (Weber Poggendorff's, *Annalen*, t. CVII, p. 596).

TRIBROMURE DE BISMUTH : $BiBr^3$.

Bi	46,43
Br^3.	53,57
	100,00

Préparation. — 1° On chauffe du bismuth en poudre avec un grand excès de brome dans un long tube; des vapeurs jaunâtres se manifestent et se condensent sur les parois du tube; elles paraissent être un bromure de bismuth contenant plus de brome que le tribromure qui reste au fond (Jacquelain).

2° On fait passer des vapeurs de brome sur du bismuth réduit en poudre; la combinaison se fait avec une extrême énergie; il distille un liquide rouge qui se prend en une masse cristalline d'un jaune de soufre (R. Weber Poggendorff's, *Annalen*, t. CVII, p. 596).

3° On projette du bismuth en poudre dans de l'éther anhydre contenant son volume de brome; on a soin de refroidir le mélange pour éviter que la réaction soit trop violente. Le bromure de bismuth, qui est soluble dans l'éther, se dépose par l'évaporation de ce liquide (Nicklès, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 837).

Propriétés. — Le tribromure de bismuth est un corps solide gris d'acier ayant l'aspect de l'iode; il fond à 210, 215 degrés en un liquide peu volatil couleur rouge jacinthe, qui reprend par le refroidissement et la solidification sa couleur grise; il entre en ébullition à une température voisine du rouge brun.

Sa solution éthérée le laisse cristalliser en beaux prismes qui ressemblent à ceux du bromure d'arsenic.

Il est déliquescent; exposé à l'air, il attire promptement l'humidité et il passe graduellement à une couleur d'un beau jaune de soufre. On doit le considérer dans cet état jaune comme un hydrate. Au contact de l'eau il se décompose en acide bromhydrique et en oxybromure qui se précipite (Jacquelain, *Annales de Chimie et de Physique* (2), t. XXXVIII, p. 318).

L'hydrogène le réduit complètement en donnant probablement le tribromure comme produit intermédiaire, mais ce corps n'a pu être isolé dans cette réaction.

Avec les bromures alcalins, le tribromure de bismuth donne naissance à des bromosels que nous étudierons plus loin.

Action du gaz ammoniac sur le tribromure de bismuth. — Le gaz ammoniac réagit sur le tribromure de bismuth comme sur le chlorure correspondant. On obtient :

1° Une poudre jaune paille volatile ayant pour formule :

$$Bi\,Br^3,\ 3\,Az\,H^3.$$

2° Une masse vert olive, très adhérente au verre, déliquescente et décomposable par l'eau. Sa composition se rapproche de la formule

$$Bi\,Br^3,\ 2\,Az\,H^3.$$

3° Une masse grise infusible et fixe, que l'on peut probablement représenter par la formule :

$$Bi\,Az^2\,Br\ ?$$

Les deux premiers produits traités par l'acide chlorhydrique donnent naissance à des bromosels (Pattison Muir, *Journal Chem. soc.*, 1876, t. I, p. 144).

4° On prépare le composé

$$2\,Bi\,Br^3,\ 5\,Az\,H^3,$$

analogue aux précédents, en chauffant l'oxybromure $Bi^9Br^3O^4$ dans un courant de gaz ammoniac. C'est un sublimé verdâtre inaltérable à l'air, indécomposable par l'eau. Dissous dans l'acide chlorhydrique, il donne un chlorure double.

Action de l'éther sur le tribromure de bismuth. — Le tribromure de bismuth chauffé en vase clos à 100 degrés avec de l'éther anhydre s'y dissout; il se forme deux couches, dont l'inférieure est colorée et renferme une combinaison de bromure de bismuth et d'éther. En évaporant le liquide dans le vide sec, on obtient cette combinaison cristalisée en prismes romboïdaux, très déliquescents, auxquels l'analyse assigne la composition suivante :

$$Bi\,Br^3,\ 2\,C^4H^5O + 4\,HO.$$

Cet éther bromobismutique, mis en contact avec du papier, le détruit.

Le trichlorure de bismuth se combine également avec l'éther, mais l'iodure n'a aucune action (Niklès, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LII, p. 396).

BROMOSELS DE BISMUTH

Le tribromure de bismuth peut se combiner en proportions variables avec les bromures alcalins pour donner des bromosels que l'on obtient généralement dans les mêmes circonstances que les chlorosels correspondants. On n'a encore isolé que les sels ammoniacaux.

BROMURES DOUBLES DE BISMUTH ET D'AMMONIUM

1° On prépare le composé

$$Bi\,Br^3,\ Az\,H^4Br + 2\,HO$$

soit en faisant agir le brome sur le bismuth au sein d'une solution concentrée de bromure d'ammonium, soit en mélangeant les solutions alcooliques des deux bromures et les chauffant sous pression.

C'est un corps jaune soluble dans l'alcool, cristallisé en lames ou en aiguilles prismatiques de 135°25′ terminées par une pyramide. L'eau le décompose facilement (Nicklès).

2° Suivant M. Pattison Muir, lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique les chlorures de bismuth ammoniacaux que nous avons déjà signalés, on obtient les chlorobromosels suivants :

$$BiBr^3, 2AzH^4Cl + 6HO$$
$$BiBr^3, 3AzH^4Cl$$
$$2BiBr^3, 5AzH^4Cl + 2HO.$$

OXYBROMURES DE BISMUTH

Le tribromure de bismuth peut, en se combinant avec l'oxyde de bismuth, donner naissance à plusieurs oxybromures :

1° Le tribromure de bismuth, mis en présence d'un excès d'eau, se décompose en produisant de l'acide bromhydrique et de l'oxybromure insoluble ;

$$BiO^2Br = 2BiO^3, BiBr^3.$$

2° Lorsqu'on prépare du tribromure de bismuth, en faisant agir du brome sur des bismuth au contact de l'air, on obtient en même temps l'oxybromure.

$$Bi^6Br^3O^9 = 3BiO^3, BiBr^3.$$

C'est une poudre d'un gris jaunâtre, infusible, insoluble dans l'eau. Chauffée avec du charbon, elle donne du bismuth métallique et du tribromure de bismuth. Chauffée dans un courant de gaz ammoniac, elle donne du bismuth réduit et le chlorure ammoniacal déjà signalé $2BiBr^3, 5AzH^3$;

3° En traitant l'oxyde de bismuth par le brome, on obtient l'oxybromure

$$Bi^{11}Br^7O^{26} = 4BiO^3, 7BiO^2Br$$

qui est une poudre amorphe, d'un jaune brunâtre inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides (Pattison Muir).

IODURES DE BISMUTH

L'existence du biiodure BiI^2 est fort problématique; néanmoins, suivant M. R. Weber, le triiodure de bismuth, fondu avec du bismuth métallique donne une masse homogène qui représente probablement le biiodure BiI^2, mais sa composition ne répond pas exactement à cette formule, car elle renferme 7 p. 100 de bismuth de plus que n'en exige la théorie. On pourrait admettre, il est vrai (ce

que nous avons fait d'ailleurs pour le bibromure), que l'excédent de métal est tenu en dissolution dans l'iodure. Le même composé semble se former lorsqu'on distille le triiodure de bismuth.

TRIIODURE DE BISMUTH BiI^3

Bi	35,31
I³.	64,69
	100,00

Préparation. — On a proposé plusieurs méthodes pour préparer le triiodure de bismuth :

1° On l'obtient facilement en projetant de petites portions d'iode sur du bismuth fortement chauffé dans un tube et en distillant le produit à l'abri du contact de l'air (Weber, Poggendorff's, *Annalen der Physik und Chemie*, t. CVII, p. 596);

2° On chauffe dans un ballon un mélange intime d'un équivalent de trisulfure de bismuth (32 parties) et de trois équivalents d'iode (47 parties 3).

Le mélange fond d'abord en perdant un peu d'iode, puis, à une température plus élevée, il bout en répandant des vapeurs rouge-brun qui se condensent à la partie supérieure et froide du ballon en lames brillantes de triiodure. En même temps le soufre se dégage. On peut le séparer par distillation dans un courant d'acide carbonique ou simplement dans l'air : il se transforme alors en acide sulfureux (R. Schneider, Poggendorff's, *Annalen*, t. XCVI, p. 480).

3° On met au fond d'un tube placé sur une grille à combustion, un mélange formé de sable et de bismuth en poudre; puis on fait arriver la vapeur d'iode sur ce mélange chaud. On obtient de magnifiques cristaux fort brillants (Nicklès).

4° On verse sans excès de l'iodure de potassium dans une solution étendue d'azotate de bismuth, il se forme un précipité brun qu'on lave à l'eau froide et qu'on distille après dessiccation.

Propriétés. — Le triiodure de bismuth forme de grandes lames hexagonales brillantes, d'un gris noir. Chauffé à l'air, il donne des vapeurs brunes que l'on peut condenser, et laisse un résidu de sous-iodure.

L'iodure de bismuth BiI^3 possède la même forme cristalline que l'iodure d'arsenic et celui d'antimoine; il dérive d'un prisme à base hexagonale surmonté d'une double pyramide tronquée à chaque extrémité par une face terminale qui prend une telle extension que le cristal affecte la forme d'une table à six pans; les facettes de la pyramide ne disparaissent jamais en entier; celles qui subsistent coupent la face terminale sous un angle de 120 degrés; quand aux deux pyramides, elles se rencontrent sous un angle de 133° 66′. L'iodure de bismuth ne possède pas la tendance à l'hémiédrie si développée dans l'iodure d'arsenic.

Le spectre du triiodure de bismuth renferme une belle bande violette, indice certain de la présence de l'iode (Diacon).

L'eau froide, le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, l'alcool amylique sont sans

action sur l'iodure de bismuth; cependant ils acquièrent la propriété de le dissoudre lorsqu'ils contiennent du bromure de bismuth, et si, à une dissolution pareille, on ajoute de l'iode, elle est promptement décolorée par l'agitation du bismuth en poudre (Nicklès, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, p. 873).

L'acide nitreux transforme le triiodure de bismuth en oxyiodure BiO^2I. L'acide chlorhydrique le dissout sans décomposition apparente.

Les alcalis l'attaquent en donnant de l'oxyde et de l'iodate de bismuth.

Le soufre libre ne l'attaque pas.

Les sulfures alcalins le décomposent rapidement et le tranforment en trisulfure de bismuth; la réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$BiI^3 + 3MS = 3MI + BiS^3.$$

Suivant M. Arppe, le triiodure de bismuth peut s'unir à l'acide iodhydrique; ainsi, lorsqu'on sature d'acide iodhydrique une solution de ce sel et qu'on évapore le tout, on obtient des cristaux octaédriques à base rhombe d'iodhydrate d'iodure de bismuth.

$$BiI^3, HI + 8HO.$$

Le triiodure de bismuth peut se combiner avec les autres iodures pour donner naissance à des iodosels.

Avec les bases organiques, il donne de nombreuses combinaisons (Kraut).

IODOSELS DE BISMUTH

Les iodosels de bismuth sont isomorphes avec les combinaisons correspondantes d'antimoine. Ils ont été étudiés par M. Nicklès (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, p. 872, et t. LI, p. 1097), et par M. Linau (Poggendorff's, *Annalen*, t. CIX, p. 611 et t. CXI, p. 240).

Préparation générale des iodosels alcalins. — Suivant M. Nicklès, on prépare les iodures doubles de bismuth et des métaux alcalins par un procédé général qui consiste à traiter le métal par l'iode en présence d'une dissolution saturée d'un chlorure alcalin dont il est même bon d'ajouter un excès; la liqueur se décolore promptement par l'agitation, ou tout au moins la couleur s'affaiblit. Les cristaux obtenus par évaporation sont exempts de chlore; ce métalloïde reste dans les eaux mères, d'où il se dépose plus tard sous la forme de chlorure double.

Propriétés générales des iodosels alcalins. — Les sels ainsi obtenus sont susceptibles de cristalliser en maintenant la forme cristalline et l'état d'hydratation particuliers aux iodures composants. Ils peuvent être divisés en deux groupes caractérisés par les formules générales respectives :

$$BiI^3, MI + 2HO$$
$$BiI^3, MI + 4HO.$$

Le groupe à deux équivalents d'eau comprend un grand nombre de composés dans lesquels on peut faire entrer des éléments étrangers, tels que le brome et l'antimoine.

Les combinaisons doubles se décomposent en présence de l'eau et même en contact de dissolutions de chlorures, de bromures ou d'iodures qui ne sont pas parfaitement saturées ; presque toutes sont troublées par l'alcool, quelques-unes peuvent cependant s'y dissoudre.

Elles perdent toutes leur eau sur l'acide sulfurique aussi bien qu'au bain-marie à 100 degrés centigrades; quelques-unes cependant paraissent être altérées à cette température. Chauffées en vase ouvert, elles abandonnent de l'iodure alcalin et donnent lieu à un oxyiodure; en vase ouvert, le sel se dédouble en ses deux composants.

Dans les rayons violets du spectre solaire, ils changent de couleur ; ils paraissent alors avec des nuances plus ou moins rouges, bien que leur couleur habituelle soit jaune, brune ou noire. L'iodure de bismuth BiI^3, qui est d'un noir de graphite, s'y recouvre de belles nuances pourpres propres à la fuchsine. Il est à remarquer que dans les mêmes conditions, l'iode conserve sa couleur particulière.

NOMENCLATURE DES IODOSELS DE BISMUTH

IODURES DOUBLES DE BISMUTH ET DE POTASSIUM

1° On prépare le sel

$$BiI^3, KI + 2HO$$

en faisant réagir l'iode sur le bismuth, en présence d'iodure de potassium. Il cristallise sous forme d'aiguilles noires (Nicklès).

2° On obtient dans des conditions analogues le sel double.

$$BiI^3, 2KI + 4HO$$

cristallisé en tables rhomboïdales.

3° En évaporant l'iodhydrate d'iodure de bismuth avec de l'iodure de potassium on a le composé

$$BiI^3, 4KI, HI$$

sous forme de petits cristaux noirs, solubles dans l'eau, se décomposant par l'action de la chaleur (Arppe).

IODURES DOUBLES DE BISMUTH ET DE SODIUM

1° On prépare par la méthode générale le sel double

$$BiI^3, NaI + 2HO$$

cristallisant en aiguilles prismatiques brun noir, efflorescentes, rouges, à l'état pulvérulent (Nicklès).

2° Pour avoir le sel complexe

$$(Bi, Sb)I^3, NaI + 2HO,$$

on fait réagir l'iode sur un mélange de bismuth et d'antimoine, en présence d'iodure de sodium (Nicklès).

3° Lorsqu'on ajoute de l'iodure de bismuth à une solution concentrée d'iodure de sodium et qu'on évapore, on obtient le sel

$$2BiI^3, 3NaI + 24HO$$

sous forme de petits cristaux orthorhombiques, rouge grenat, isomorphes avec l'iodure double d'antimoine et de sodium correspondant (Linau).

IODURES DOUBLES DE BISMUTH ET D'AMMONIUM

1° La méthode générale fournit le composé

$$BiI^3, AzH^4I + 2HO$$

qui cristallise en petites aiguilles prismatiques noires (Nicklès).

2° En faisant agir l'iode sur un mélange de bismuth et d'antimoine en présence de l'iodure d'ammonium, on a le sel

$$(BiSb)I^3, AzH^4I + 4HO$$

sous forme de cristaux noirs donnant une poudre rouge (Nicklès).

3° En faisant dissoudre du bismuth dans de l'alcool absolu contenant de l'iode et de l'iodure d'ammonium, on a par évaporation des cristaux rouges dont la composition est représentée par la formule suivante (Nicklès) :

$$BiI^3, 2AzH^4I + 5HO.$$

4° En ajoutant de l'iodure de bismuth à une solution concentrée d'iodure d'ammonium et laissant évaporer, on a le sel

$$BiI^3, 4AzH^4I + 6HO$$

qui, par cristallisation, donne des prismes rectangulaires terminés par un pointement à quatre faces. Ils ont une couleur rouge brun foncé ; pulvérisés, ils sont rouge cinabre et deviennent noirs par la dessiccation (Linau).

5° Lorsqu'on traite le bismuth par le brome en présence d'une solution concentrée d'iodure d'ammonium, on obtient une solution jaune très réfringente renfermant le sel

$$BiBr^3, 2AzH^4I + 5HO$$

qui cristallise en longs prismes dichroïques et déliquescents (Nicklès).

6° En attaquant le bismuth par un mélange d'iode et de brome, en présence du chlorure ou du bromure d'ammonium, on peut réaliser le composé

$$Bi(BrI), AzH^4Br + 2HO$$

qui cristallise en prismes droits (Nicklès).

IODURE DOUBLE DE BISMUTH ET DE BARYUM

$$BiI^3, 2BaI + 18HO.$$

On le prépare en ajoutant de l'iodure de bismuth à une solution concentrée d'iodure de baryum et en laissant évaporer. On obtient de petits prismes rhomboïdaux rouge clair vif extrêmement brillants; ils ne se dessèchent complètement qu'à 250 degrés et deviennent alors noirs (Linau).

IODURE DOUBLE DE BISMUTH ET DE CALCIUM

$$BiI^3, 2CaI + 18HO.$$

On le prépare comme le précédent, en remplaçant l'iodure de baryum par l'iodure de calcium. Par cristallisation il donne des prismes rhomboïdaux basés d'un rouge foncé doués d'un éclat vitreux. Leur poudre est rouge carmin vif et devient presque noire par dessication (Linau).

IODURE DOUBLE DE BISMUTH ET DE MAGNÉSIUM

$$BiI^3, MgI + 12HO.$$

On l'obtient par la même méthode que les précédents.

Il donne des prismes rectangulaires obliques d'un rouge grenat foncé, qui ne perdent toute leur eau qu'à 175 degrés (Linau).

IODURE DOUBLE DE BISMUTH ET DE ZINC

$$BiI^3, ZnI + 12HO.$$

Se prépare dans les mêmes conditions que les précédents. Il perd toute son eau à 100 degrés (Linau).

OXYIODURES DE BISMUTH

L'iodure de bismuth peut se combiner en diverses proportions avec l'oxyde de bismuth pour former des oxyiodures; jusqu'à présent on n'a encore isolé que deux de ces composés.

1° L'oxyiodure

$$BiO^2I = 2BiO^3, BiI^3$$

se forme par l'action de l'eau bouillante ou de l'acide nitreux sur le triiodure de

bismuth précipité. Il se forme également par la calcination prolongée de l'iodure de bismuth au contact de l'air : dans ce cas, on a sous une couche d'iodure cristallisé, une masse d'un beau rouge de cuivre sous forme de lamelles rhomboïdales. Il prend encore naissance lorsqu'on chauffe en vase ouvert les iodosels de bismuth.

Cet oxyiodure de bismuth, chauffé à l'abri de l'air, se volatilise partiellement sans décomposition et se sublime. Au contact de l'air, il perd son iode et laisse de l'oxyde jaune cristallisé.

L'eau, les alcalis caustiques et les carbonates alcalins en solution étendue ne l'attaquent pas, même à l'ébullition.

L'acide nitrique le dissout, il y a mise en liberté d'iode.

L'acide chlorhydrique le dissout également, il se forme une solution jaune.

L'hydrogène sulfuré ou les sulfhydrates alcalins, surtout en présence de la potasse, l'attaquent rapidement ; il se forme du sulfure de bismuth

$$3HS + BiI^3 = 3HI + BiS^3$$

(R. Schneider, *Berlin, Akad*, 1860, p. 59).

2° L'oxyiodure

$$Bi^7O^{15}I^6 = 5BiO^3, 2BiI^3$$

prend naissance lorsqu'on verse une solution étendue d'azotate de bismuth dans une dissolution également très étendue d'iodure de potassium. C'est un précipité jaune orangé.

FLUORURE DE BISMUTH

Les combinaisons de bismuth et de fluor sont à peine connues.

Suivant Berzélius, lorsqu'on dissout l'oxyde de bismuth dans l'acide fluorhydrique, il se dépose par évaporation une poudre blanche qui serait le fluorure $BiFl^3$?

D'après M. Pattison Muir (*Journal of the Chemical society*, t. XXXIX, p. 21), la solution aqueuse d'acide fluorhydrique dissout une certaine quantité d'oxyde de bismuth BiO^3.

Par évaporation de la liqueur, on obtient une masse déliquescente grise qui représente le fluorhydrate de fluorure de bismuth

$$BiFl^3, 3HFl.$$

Ce corps chauffé à haute température perd trois équivalents d'acide fluorhydrique et se transforme par l'ébullition avec un excès d'eau en une poudre lourde non déliquescente d'oxyfluorure.

$$BiO^2Fl.$$

Le résidu de l'attaque de l'acide fluorhydrique lavé à l'eau froide renferme le produit

$$BiO^2, 2HFl.$$

Ce corps perd deux équivalents d'acide fluorhydrique par des lavages réitérés à l'eau bouillante. Calciné dans un creuset fermé, il donne le trifluorure de bismuth

$$BiFl^3.$$

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC

PHOSPHURE DE BISMUTH

Le bismuth et le phosphore ont peu d'affinité l'un pour l'autre. Lorsqu'on ajoute du phosphore à du bismuth maintenu en fusion, il ne s'y combine pas sensiblement. Toutefois le métal retient 4 p. 100 de phosphore et donne au chalumeau une flamme verte (Pelletier).

On obtient un phosphure noir ayant probablement pour composition

$$BiPh$$

en traitant une solution d'un sel de bismuth par l'hydrogène phosphoré, ou en faisant agir ce même gaz à 0 degré sur le trichlorure de bismuth sec.

Le phosphure de bismuth soumis à la distillation laisse dégager tout son phosphore et il reste du bismuth métallique.

ARSENIURE DE BISMUTH

Le bismuth se combine aussi difficilement avec l'arsenic qu'avec le phosphore. En soumettant un alliage des deux corps à la chaleur, on chasse presque tout l'arsenic.

On prépare un arseniure de bismuth dont la composition probable est

$$BiAs$$

en faisant passer un courant de gaz hydrogène arsenié dans une solution d'un sel de bismuth. C'est un composé noir insoluble qui, une fois desséché, ne peut être distillé sans décomposition.

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC LE CARBONE

CYANURES DE BISMUTH

On n'a pas isolé le cyanure de bismuth, mais on a préparé deux cyanures doubles de bismuth et de fer.

Le premier qui a pour formule

$$2(BiCy^3), 3(FeCy)$$

est un précipité blanc.

Le second dont la composition est représentée par

$$BiCy^3, Fe^2Cy^3$$

est un précipité jaune brunâtre.

SULFOCYANURE DE BISMUTH

Si l'on dissout dans l'acide sulfocyanhydrique l'oxyde de bismuth que l'on précipite en versant de l'ammoniaque dans du nitrate de bismuth, la solution laisse déposer tout d'abord un sous-sel jaune qui aurait pour formule

$$Bi(CyS^2)^3, 4BiO^3 + 6HO$$

et que l'eau décompose en oxyde de bismuth et en acide sulfocyanhydrique.

Par l'évaporation de la liqueur filtrée, il se précipite du sulfocyanure de bismuth sous forme d'une poudre rouge orange qui a pour formule :

$$Bi(CyS^2)^3.$$

FERROCYANURE DE BISMUTH

1° M. Wirouboff (*Annales de Chimie et de Physique* (5), t. VIII, p. 448), a obtenu un ferrocyanure de bismuth en précipitant du nitrate acide de bismuth par de l'acide ferrocyanhydrique. C'est un précipité jaune verdâtre auquel l'auteur attribue la formule :

$$(FeCy^3)Bi + 5HO$$

sur laquelle M. Pattison Muir a émis quelques doutes.

2° M. Pattison Muir (*Journal of the Chemical society*, 1877, t. I, p. 645 et t. II, p. 40), en ajoutant du ferrocyanure de potassium à une solution peu acide de nitrate de bismuth, obtient un précipité floconneux presque incolore, mais qui jaunit peu à peu à l'air pour devenir finalement vert pomme. A l'ébullition ces colorations se succèdent beaucoup plus vite et la couleur finale est bleu foncé.

La composition du précipité vert pomme correspond à la formule du ferrocyanure normal

$$5(FeCy^3)Bi^2.$$

Si l'on verse une solution de nitrate de bismuth froide et purgée d'air dans une solution bouillante de ferrocyanure de potassium, on obtient un précipité incolore et qui reste tel après lavage à l'eau ; il se colore seulement par l'exposition sur l'acide sulfurique au contact de l'air ; il s'altère à 100 degrés.

3° Le même chimiste, en traitant le ferrocyanure de bismuth par l'acide nitrique, a obtenu un précipité vert olive dont la composition se rapproche beaucoup de la formule :

$$10(FeCy^3)Bi^3,$$

il le considère néanmoins comme un mélange de ferrocyanure et de ferricyanure de bismuth.

FERROCYANURES DOUBLES DE BISMUTH ET DE POTASSIUM

1° Suivant M. Wirouboff, on obtient un ferrocyanure double de bismuth et de potassium en précipitant une solution de prussiate jaune par du nitrate acide de bismuth ; on doit éviter un excès d'acide nitrique ; il a pour formule :

$$2(FeCy^3)BiK + 8HO.$$

C'est un volumineux précipité jaune clair tirant un peu sur le vert. Lavé et séché, il se conserve très bien. Il est légèrement soluble dans l'eau pure.

2° M. Atterberg a obtenu, dans des conditions analogues, l'hydrate

$$2(FeCy^3)BiK + 14HO$$

sous la forme d'un précipité jaunâtre volumineux.

FERRICYANURE DE BISMUTH

On prépare, d'après M. Pattison Muir (*loco citato*), un ferricyanure de bismuth, en précipitant une solution presque neutre de nitrate de bismuth par le ferricyanure de potassium. On lave le précipité par décantation, on le sèche sur l'acide sulfurique ; il représente le ferricyanure

$$3(Fe^2Cy^6)Bi^3.$$

Le même corps se forme aussi par l'action des agents oxydants tels que l'acide nitrique sur le ferrocyanure de bismuth.

C'est une poudre d'un jaune foncé inaltérable à l'air, décomposable à 100 degrés.

SELS DE BISMUTH

Les sels de bismuth connus sont, à quelques exceptions près, des sels de protoxyde BiO^3. En dehors des azotates et des sulfates ils ont été en général peu étudiés, et quelque confusion règne encore sur l'histoire de plusieurs d'entre eux.

Ils sont incolores, à moins que l'acide ne soit coloré. Ils sont fixes et décomposés pour la plupart au rouge.

On connaît très peu de sels de bismuth solubles dans l'eau, et encore presque tous ceux qui s'y dissolvent sont décomposés par un excès de ce liquide, en sels basiques insolubles qui se précipitent et en acide libre ; c'est là, on peut le dire, le caractère le plus constant des sels de bismuth.

SULFATES DE BISMUTH

Les sulfates de bismuth offrent une grande analogie avec les sulfates d'antimoine obtenus par M. Peligot. On a isolé le sulfate neutre, des sulfates basiques et un sulfate acide.

SULFATE NEUTRE DE BISMUTH

$$BiO^3,3SO^3 + 3HO.$$

BiO^3	61,21
$3SO^3$	31,67
$3HO$	7,12
	100,00

Préparation. — 1° Pour préparer le sulfate neutre de bismuth on dissout 1 partie d'oxyde de ce métal dans 2 parties d'acide sulfurique concentré, puis on évapore la dissolution dans un creuset de platine à une température voisine de 300 degrés, l'excès d'acide sulfurique se dégage et il reste une masse blanche.

Suivant M. Schultz-Sellack, on l'obtient à l'état d'aiguilles soyeuses lorsqu'on emploie pour dissoudre l'oxyde, de l'acide sulfurique moyennement concentré ; mais M. Leist n'a pu obtenir, dans ces conditions, qu'un mélange de sulfate acide et de sulfate basique.

2° On peut encore préparer le sulfate neutre de bismuth en attaquant directement le métal par l'acide sulfurique ; il se dissout avec dégagement d'acide sulfureux suivant l'équation :

$$Bi + 6(SO^3, HO) = BiO^3, 3SO^3 + 6HO + 3SO^2.$$

Propriétés. — Le sulfate neutre de bismuth est un corps blanc soluble dans l'acide sulfurique étendu ; cette solution évaporée l'abandonne sous forme

d'aiguilles incolores qui, suivant quelques chimistes, seraient probablement un sel basique.

Le sel neutre soumis à l'action de l'eau se convertit en un sulfure tribasique insoluble, avec mise en liberté d'acide sulfurique.

SULFATES BASIQUES DE BISMUTH

1° Le sulfate basique

$$BiO^3, 2SO^3 + 3HO$$

prend naissance lorsqu'on traite par l'acide sulfurique une dissolution acide d'azotate de bismuth; il cristallise en aiguilles.

M. Leist (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 29), a obtenu l'hydrate

$$BiO^3, 2SO^3 + 2HO$$

en dissolvant l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique moyennement concentré et bouillant. Le sel se dépose avant le refroidissement de la liqueur sous forme de cristaux aciculaires.

2° Le sulfate

$$BiO^3, SO^3$$

se forme lorsqu'on traite le sulfate neutre par un excès d'eau ; il renferme alors de l'eau de cristallisation que la chaleur lui fait perdre.

On peut le préparer en calcinant les sulfates précédents jusqu'à ce qu'ils deviennent jaunes.

C'est un corps blanc insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique.

Chauffé il prend une teinte jaune et redevient blanc par le refroidissement. Si la calcination est poussée trop loin il se décompose totalement.

3° Le sulfate

$$4BiO^3, 3SO^3 + 15HO$$

se forme lorsqu'on lave à l'eau bouillante le sulfate acide dont il va être question (Leist).

SULFATE ACIDE DE BISMUTH

$$BiO^3, 4SO^3 + 7HO.$$

Pour préparer ce sel, on dissout l'oxyde de bismuth dans un grand excès d'acide sulfurique étendu de 2 à 3 parties d'eau, puis on évapore jusqu'à production de vapeurs acides et on abandonne la solution à un refroidissement lent. On obtient, au bout de vingt-quatre heures, une masse cristalline qu'on sèche sur une plaque poreuse.

Le sulfate acide de bismuth est insoluble dans l'eau qui finit par le décomposer ; il est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique.

SULFATE DOUBLE DE BISMUTH ET D'AMMONIUM

$$BiO^3, 3SO^3 + AzH^4O, SO^3 + 8HO.$$

Pour préparer ce composé, on ajoute de l'azotate de bismuth à une solution de sulfate acide de potasse. Il se dépose en tables rectangulaires décomposables par l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, peu solubles dans l'acide sulfurique (Luddecke, Poggendorff's, *Annalen*, t. LXIII, p. 84).

SULFATE DOUBLE DE BISMUTH ET DE SOUDE

$$2(BiO^3, 3SO^3) + 3(NaO, SO^3).$$

Il se précipite, suivant M. Luddecke, à l'état de prismes microscopiques lorsqu'on ajoute 3 équivalents de sulfate acide de soude dissous dans l'acide azotique, à 1 équivalent d'azotate de bismuth, ou inversement à la condition que le sulfate acide de soude soit en excés.

SULFATES DOUBLES DE BISMUTH ET DE POTASSE

1° Le sel double dérivant du sulfate neutre de bismuth s'obtient, suivant Heintz, en ajoutant une solution de sulfate de potasse à une solution nitrique d'azotate de bismuth. C'est un précipité cristallin dont voici la formule :

$$BiO^3, 3SO^3 + 3(KO, SO^3).$$

2° Le même auteur a décrit un autre sel double correspondant à l'un des sulfates basiques de bismuth, et lui assigne la formule suivante :

$$BiO^3, 2SO^3 + 2(KO, SO^3) + HO.$$

SULFITE DE BISMUTH

On l'obtient en faisant réagir l'acide sulfureux sur l'oxyde de bismuth. C'est un précipité insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide sulfureux. Il est instable ; à la température du rouge, il perd tout l'acide qu'il contient et il reste de l'oxyde pur.

HYPOSULFITE DOUBLE DE BISMUTH ET DE POTASSE

$$BiO^3, 3S^2O^2 + 3(KO, S^2O^2) + 2HO.$$

Pour préparer ce composé on dissout 1 partie de sous-nitrate de bismuth dans un peu d'acide chlorhydrique, puis 2 parties d'hyposulfite de soude dans une petite quantité d'eau, on mélange les solutions on étend d'acool concentré, puis on ajoute un sel de potasse, il se forme aussitôt un précipité jaune. On peut remplacer dans cette préparation, l'hyposulfite de soude par l'hyposulfite de chaux.

L'hyposulfite double de bismuth et de potasse soumis à l'action de la chaleur se décompose d'après l'équation :

$$BiO^3, 3S^2O^2 + 3(KO, S^2O^2) = 3(KO, SO^3) + BiS^3 + 3SO^2 + 3S.$$

M. A. Carnot a proposé l'emploi de ce sel double pour la recherche et pour le dosage de la potasse. Voici textuellement le procédé opératoire auquel il s'est arrêté (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXIX, p. 281) : « On prend 1 gramme du sel à analyser, ou une quantité de matière qu'on sait ne pas contenir plus de 0gr,60 de potasse et plus de 1 gramme d'acide sulfurique (s'il y avait un grand excès de ce dernier on le précipiterait en partie par le chlorure de baryum). La dissolution saline est amenée à un volume de 15 à 20 centimètres cubes, puis additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on y ajoute d'abord la solution de bismuth, puis celle d'hyposulfite. Il se dépose aussitôt du sulfate de chaux dont on achève la précipitation par l'addition de 200 centimètres cubes d'alcool qui précipite en même temps tout l'hyposulfite double jaune de bismuth et de potasse ; on recueille le dépôt sur un filtre, après une heure, et on le lave à l'alcool. Toute la potasse est ainsi précipitée, tandis que la soude, s'il y en a, reste en solution.

« Le précipité est traité par l'eau qui dissout tout l'hyposulfite double, avec une petite quantité de sulfate de chaux, on dose la potasse indirectement en précipitant le bismuth à l'état de sulfure qu'on recueille sur un filtre taré, qu'on lave, qu'on sèche à 100 degrés et qu'on pèse.

« Comme l'hyposulfite double renferme 3 équivalents de potasse pour 1 équivalent d'oxyde de bismuth, le poids de potasse déduit de celui du sulfure de bismuth est donné par le rapport $\frac{3KO}{BiS^3} = 0,549$.

« On peut, du reste, doser directement la potasse à l'état de sulfate, après séparation du bismuth par l'hydrogène sulfuré et de la chaux par le carbonate d'ammoniaque.

« On peut enfin doser directement la potasse en chauffant à 100 degrés la solution aqueuse de l'hyposulfite double précipité par l'alcool. Sous l'influence de la chaleur le sel se décompose d'après l'équation transcrite précédemment. La dissolution devenue incolore, est filtrée, débarrassée de la chaux par le carbonate d'ammoniaque et filtrée de nouveau, puis évaporée, le résidu est calciné puis pesé : c'est du sulfate de potasse. »

SÉLÉNITE DE BISMUTH

$BiO^3, 3SeO^2$.

Ce sel, découvert par Nilson, cristallise en petites aiguilles.

CHLORATE DE BISMUTH

On prépare la dissolution de ce sel en traitant l'oxyde de bismuth par l'acide

chlorique. Il est fort instable, par l'évaporation il se décompose en donnant de l'acide bismuthique jaune. Sa formule probable est :

$$BiO^3, 3ClO^5.$$

PERCHLORATE DE BISMUTH

$$BiO^3, ClO^7.$$

Il se forme lorsqu'on dissout le bismuth dans l'acide perchlorique.

C'est une poudre amorphe blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et azotique. Chauffé, ce corps se décompose, il se dégage du trichlorure de bismuth et il reste un résidu d'oxyde (Pattison Muir, *Chemical news*, t. XXXIII, p. 15).

BROMATE DE BISMUTH

On obtient la solution de ce sel en traitant l'oxyde de bismuth par l'acide bromique ; il est fort instable, sa formule probable est :

$$BiO^3, 3BrO^5.$$

IODATE DE BISMUTH

$$BiO^3, 3IO^5.$$

BiO^3	31,65
$3IO^5$.	68,35
	100,00

Il se précipite lorsqu'on ajoute de l'acide iodique à une solution acétique d'azotate de bismuth.

Il se forme encore lorsqu'on attaque le triiodure de bismuth par les alcalis.

C'est une poudre blanche amorphe, anhydre, insoluble dans l'eau et dans les acides.

Il peut servir à doser le bismuth.

AZOTATES DE BISMUTH

L'acide azotique peut se combiner en diverses proportions avec l'oxyde de bismuth BiO^3; on a signalé un sel neutre et un certain nombre de sels basiques.

AZOTATE NEUTRE DE BISMUTH

$$BiO^3, 3AzO^5 + 10HO.$$

BiO^3.	47,93
$3AzO^5$.	33,47
$10HO$.	18,60
	100,00

Préparation. — On prépare l'azotate neutre de bismuth, par l'action directe de l'acide sur le métal. Cette action est très violente. Lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide azotique sur du bismuth réduit en poudre, le métal s'échauffe jusqu'à l'incandescence. Avec de l'acide moins concentré, la réaction est plus tranquille. On obtient une solution incolore qui laisse déposer par le refroidissement des cristaux volumineux, généralement groupés sous forme d'étoiles appartenant au système triclinique.

L'azotate neutre de bismuth, destiné à la préparation du sous-azotate des pharmaciens, doit être obtenu exempt de toute trace d'arsenic et de plomb; on a proposé pour obtenir ce résultat plusieurs méthodes que voici :

1° Suivant le Codex, on traite le bismuth fondu à plusieurs reprises par le nitre, puis on le dissout dans l'acide azotique.

Voici, d'après les renseignements qui nous ont été gracieusement procurés par M. E. Genevoix, directeur de la pharmacie centrale, comment on procède : « On purifie le bismuth en le fondant avec le vingtième de son poids de nitre. L'antimoine est transformé en antimoniate de potasse, l'arsenic et le soufre en arséniate et sulfate de potasse; le bismuth subit lui-même l'influence oxydante de l'azotate de potasse, car il se produit toujours dans ces conditions une certaine quantité d'oxyde de bismuth.

« Au cours du traitement, on brasse convenablement le métal en fusion, afin que les impuretés qu'il s'agit d'attaquer ne puissent échapper à l'action de la substance oxydante, puis on enlève les scories au moyen d'une écumoire et l'on coule enfin le bismuth dans de l'eau pour le réduire en grenailles. Ainsi purifié, le bismuth ne renferme plus trace d'arsenic et de soufre.

« Quant aux scories qui sont chargées d'oxyde de bismuth, elles entrent également en fabrication après avoir été soumises à des lavages répétés; l'antimoine qu'elles renferment est alors séparé par leur traitement à l'acide nitrique. »

2° M. Wittstein a proposé le procédé suivant : on dissout le métal dans l'acide azotique et on le précipite par la potasse; l'arséniate de potasse très soluble reste dans la liqueur, et le précipité lavé n'est plus formé que d'hydrate de bismuth que l'on attaque par l'acide azotique pour le transformer en azotate.

3° M. Saint-Pierre préconise l'emploi du zinc. On ajoute 2,5 à 5 pour 100 de zinc au bismuth impur et l'on chauffe le tout fortement jusqu'à ce que le zinc soit entièrement volatilisé. Il faut avoir soin de placer un morceau de charbon dans le creuset pour empêcher l'oxydation du zinc. Une heure de feu suffit lorsqu'on opère sur 200 grammes de bismuth. Le métal, après ce traitement, ne retient plus ni arsenic ni zinc. On peut alors le transformer en azotate neutre.

4° D'après le même chimiste, on peut aussi profiter de la grande solubilité de l'arséniate acide de bismuth et de la facilité avec laquelle cristallise l'azotate neutre du même métal dans une liqueur fortement acidifiée par l'acide azotique. La dissolution chaude, additionnée d'eau, dépose de gros cristaux d'azotate neutre exempt d'arsenic. Une seule cristallisation bien dirigée suffit; mais il vaut mieux, pour plus de sûreté, en opérer une seconde.

5° M. Schneider a indiqué le procédé suivant basé sur la faible solubilité de l'arséniate de bismuth. On prend de l'acide azotique d'une densité 1,2, on le chauffe à 75°-90°, on ajoute le bismuth, puis l'on continue à chauffer pendant

toute la durée de l'opération; l'arsenic se transforme en acide arsénique, qui se dépose sous la forme d'un précipité blanc d'aséniate de bismuth; il faut employer un excès d'acide (10 kilogrammes pour 2 de métal) lorsqu'on opère sur de grandes quantités.

Après avoir séparé l'arséniate de bismuth par filtration à travers l'amiante, on laisse refroidir la liqueur et on transforme l'azotate neutre déposé en azotate basique (*Journal für praktische Chemie* (2), t. XX, p. 418).

6° Suivant M. Adriaanz (*Jahresber Chemie*, 1868, p. 238), on précipite l'azotate de bismuth par fractions. L'arsenic est entièrement contenu dans le premier précipité sous la forme d'arséniate de bismuth. On peut alors reprendre les derniers précipités par l'acide azotique pour avoir de l'azotate neutre exempt d'arsenic.

Propriétés. — L'azotate neutre de bismuth cristallise en gros prismes tricliniques incolores et transparents. Il est déliquescent. Abandonné à l'air, il se recouvre à sa surface d'une pellicule d'oxyde blanc.

Projeté sur des charbons incandescents, il détone faiblement avec formation d'étincelles rouges, et laisse une poudre jaunâtre difficilement réductible. Lorsqu'on le triture avec du phosphore, il se produit une violente détonation.

Chauffé, il fond à + 26° environ dans son eau de cristallisation et se dédouble en une portion qui reste non fondue et en une autre qui se dissout dans l'eau du sel primitif, mais qui se prend de nouveau en cristaux par le refroidissement.

A 100° l'azotate neutre de bismuth commence à se décomposer, à 120° il perd de l'eau et de l'acide azotique. Suivant M. Yvon (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 493), si l'on arrête l'expérience lorsque la décomposition est arrivée environ au tiers, on obtient par le refroidissement deux couches superposées. La couche supérieure est formée d'azotate neutre non décomposé, cristallisé en larges aiguilles, fumant à l'air à cause de la présence de l'acide libre. La couche inférieure est un précipité de cristaux prismatiques microscopiques dont la composition est représentée par la formule :

$$BiO^3, AzO^5 + 1/2HO.$$

Si, au lieu de suspendre l'action de la chaleur, on la continue jusqu'à décomposition complète, on obtient ce sel en quantité rigoureusement théorique.

A 260° l'azotate neutre de bismuth se décompose totalement en abandonnant un résidu d'oxyde BiO^3.

Suivant M. Yvon (*loco citato*), l'azotate $BiO^3, 3AzO^5$ renferme 11 équivalents d'eau au lieu de 10 et doit être considéré comme une combinaison de l'azotate $BiO^3 AzO^5 + 1/2 HO$ qu'il appelle *azotate normal*, et d'acide azotique. Combinaison parfaitement définie cristallisée, mais assez instable et dans laquelle l'acide azotique existerait sous deux formes :

1° Une partie combinée avec l'oxyde de bismuth et constituant le nitrate normal insoluble dans l'eau.	BiO^3, AzO^5 +	$1/2HO$
2° L'autre servant à former avec le sel précédent un nitrate et pouvant en être séparée par les moyens physiques.	$2AzO^5$	$+ 10\,1/2HO$
	$BiO^3, 3AzO^5 + 11\,HO$	

Cette manière de voir serait confirmée par le fait que tous les [moyens employés pour enlever l'acide azotique (action de la chaleur, des carbonates alcalins et alcalino-terreux, de l'eau) conduisent au même résultat : l'obtention du sel normal $BiO^3 AzO^5 + 1/2 HO$.

Ces conclusions ne doivent être acceptées qu'avec réserve; elles ont d'ailleurs été combattues par M. Ditte.

Action de l'eau sur l'azotate neutre de bismuth. — L'azotate neutre de bismuth peut se dissoudre sans décomposition dans l'acide azotique; mais il est décomposé par l'eau en produisant un sel basique avec mise en liberté d'acide. Si l'on écrit sur du papier avec une dissolution saturée d'azotate de bismuth dans l'acide azotique, l'écriture n'est pas visible après la dessiccation; mais en trempant le papier dans l'eau, les caractères se développent et paraissent parce qu'il se forme du sel basique qui est plus blanc que le papier.

La décomposition de l'azotate neutre de bismuth par l'eau est limitée, elle s'arrête lorsque la quantité d'acide mis en liberté atteint une certaine valeur qui dépend d'ailleurs de la température. Ce phénomène fort intéressant a été étudié avec soin par M. Ditte, nous ne croyons faire mieux qu'en transcrivant textuellement le mémoire de l'auteur.

« A la température ordinaire, les cristaux de nitrate de bismuth sont immédiatement décomposés par l'eau qui devient fortement acide; en même temps apparaît un précipité blanc toujours cristallisé, aussi bien au moment de sa formation qu'après plusieurs jours de contact avec la liqueur, pourvu que, comme on le verra plus loin, la précipitation ne soit pas due à une addition d'eau très considérable. Les cristaux sont des tables hexagonales régulières incolores et transparentes, qui correspondent à la formule BiO^3, AzO^5 avec 1, 2, 3 ou 4 équivalents d'eau, selon la température à laquelle on les a desséchés.

« Quand on ajoute progressivement de l'azotate de bismuth, la quantité d'acide nitrique libre augmente, et, finalement, on obtient une liqueur qui dissout l'azotate sans le décomposer. En mélangeant directement de l'eau et de l'acide nitrique, on peut aussi obtenir une liqueur n'ayant aucune action chimique sur le nitrate neutre tant qu'on augmente la quantité d'acide qu'elle renferme, mais donnant le précipité blanc cristallisé de sous-nitrate dès qu'on lui ajoute de l'eau. Cette liqueur renferme par litre 83 grammes environ d'acide azotique anhydre.

« Le sous-nitrate se dissout facilement dans l'eau chargée des acides nitrique, chlorhydrique, acétique, etc. En étudiant cette solubilité dans des liqueurs plus ou moins chargées d'acide nitrique à la température de 12 degrés, on constate que, si la liqueur renfermant par litre moins de 83 grammes d'acide azotique libre est mise au contact d'un excès de sous-nitrate, le poids d'oxyde de bismuth dissous et le poids d'acide azotique introduit en même temps satisfont la formule BiO^3, AzO^5. On peut construire une courbe de solubilité. Cette courbe, qui n'est plus une ligne droite, est parfaitement régulière tant qu'on ne dépasse pas l'abscisse correspondant à 83 grammes d'acide initial. Au delà, les nombres trouvés exigeraient que le sens de la courbure changeât brusquement, les quantités d'oxyde de bismuth n'augmentant plus avec la même rapidité; mais en

même temps les propriétés de la liqueur changent : elle est devenue capable de dissoudre le nitrate neutre sans le décomposer.

« Nous chercherons à représenter la composition de la liqueur, en admettant que, dès que le poids d'acide libre dépasse 83 grammes, toute quantité d'acide nitrique qu'on ajoute à la liqueur se combine à du sous-azotate pour reproduire du sel neutre qui se dissout à son tour, et il est aisé de voir que, s'il en est ainsi, la liqueur s'enrichira moins vite en oxyde que s'il y avait dissolution simple du sous-sel; car, pour une augmentation de 5 grammes d'acide, par exemple, la courbe de solubilité au voisinage de l'abscisse 83 indique un gain d'environ 12 grammes d'oxyde, tandis que la recomposition du sel neutre n'introduit, pour 5 grammes d'acide, que 10 grammes d'oxyde de bismuth.

« Si maintenant on varie les expériences, et si dans une liqueur obtenue en présence d'un excès de sous-nitrate on dose l'acide nitrique et l'oxyde de bismuth, on pourra diviser le poids d'oxyde de bismuth en deux parties, l'une fixe, 114 grammes (quantité dissoute à l'état de sous-sel par un litre d'eau contenant 83 grammes d'acide nitrique), l'autre variable; et si du poids total d'acide nitrique on retranche $26^{gr},1$ (qui se combinent à 114 grammes d'oxyde pour former du sous-sel) augmentés du poids d'acide qui, en se combinant au reste de l'oxyde, formerait du nitrate neutre, le reste devra être précisément la quantité constante 83 grammes d'acide libre. Les nombres trouvés sont compris entre 82,0 et 83,5.

« L'eau pure ou faiblement chargée d'acide nitrique décompose donc à 10 degrés le nitrate neutre de bismuth en acide nitrique et sous-nitrate cristallisé qui se dissout jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée; la décomposition cesse dès que la proportion d'acide libre atteint 83 grammes par litre, et dès lors le nitrate neutre se dissout simplement. Si alors on ajoute soit de l'eau, soit de l'acide nitrique, la composition de la liqueur se modifie jusqu'à ce qu'elle revienne à cette quantité limite d'acide libre, cédant de l'acide au sous-nitrate et reconstituant du sel neutre si elle en contenait d'abord davantage, et décomposant le nitrate neutre dissous dès qu'elle en renferme moins. Des additions d'eau successives dans une solution acide de nitrate neutre déterminent la précipitation du sous-nitrate, et la liqueur revient toujours à son degré de concentration limite jusqu'à ce que tout le sel neutre ait disparu; on ne retrouve plus alors que du sous-nitrate dissous dans la proportion qu'indique sa courbe de solubilité.

« Enfin quand on chauffe une solution limpide de nitrate neutre, on voit encore un précipité cristallisé de sous-nitrate qui disparaît par le refroidissement. C'est que la quantité limite d'acide libre qu'une solution doit renfermer pour décomposer le sel neutre augmente quand la température s'élève. Dès qu'on chauffe, le sel neutre dissous se dédouble abandonnant à la liqueur l'acide libre qui lui manque pour atteindre le degré limite de concentration correspondant à la température considérée; le refroidissement ramenant les conditions primitives, cet acide nitrique, désormais en excès, s'unit au sous-nitrate qui résultait de l'élévation de température, et le précipité, se dissolvant peu à peu, disparaît de la liqueur.

« C'est donc encore cette quantité limite d'acide libre, quantité fixe pour une

température donnée, mais variable avec cette température[1], qui règle tout le phénomène, c'est-à-dire la décomposition du sel neutre ou sa reproduction à l'aide de ses éléments au sein même de la liqueur (A. Ditte, *Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau; Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 956). »

M. H. Le Chatellier (*Comptes rendus de l'Académie*, t. C, p. 737), tout en admettant l'exactitude des expériences de M. Ditte, n'accepte pas le résultat auquel conduisent ces expériences. Suivant lui, la quantité d'acide libre nécessaire pour s'opposer à la décomposition d'un sel dissout croît indéfiniment.

Si dans les expériences en question les choses semblaient se passer autrement, c'est que les données numériques étaient rapportées à un même volume de liqueur et, par suite, à des poids d'eau décroissants.

Il arrivait alors que les quantités d'acide libre, après avoir augmenté, tendaient non pas vers une limite fixe, mais vers un maximum et décroissaient ensuite. Elles restaient assez longtemps stationnaires au voisinage du maximum pour pouvoir paraître constantes.

A l'appui de son raisonnement, M. Le Chatellier reprend les expériences relatives à la décomposition par l'eau du sulfate de mercure et du chlorure d'antimoine (expériences qui sont générales et s'étendent à tous les sels décomposables par l'eau, tels que l'azotate de bismuth) et, en rapportant les données numériques au même poids de liqueur, il montre que, suivant ses prévisions, la quantité d'acide libre nécessaire pour s'opposer à la décomposition d'un sel dissous croît indéfiniment avec la proportion de ce sel contenu dans la liqueur.

AZOTATES BASIQUES DE BISMUTH

On a admis l'existence d'un grand nombre d'azotates basiques de bismuth obtenus dans les circonstances suivantes :

1° On pense généralement que le sous-azotate provenant de la décomposition de l'azotate neutre par l'eau, lavé avec de l'eau renfermant 1/500ᵉ d'azotate d'ammoniaque, correspond à la formule

$$BiO^3, AzO^5 + 2HO$$

desséché à 100°, il perd un équivalent d'eau.

2° Suivant M. Ditte, le terme final de l'action de l'eau sur l'azotate de bismuth est le composé

$$2BiO^3, AzO^5.$$

3° D'après Graham, on obtient l'azotate

$$2BiO^3, 3AzO^5$$

en faisant fondre le sel cristallisé neutre, et le maintenant à une température supérieure à + 78° jusqu'à dessiccation.

4° Pour préparer le sel

$$4 BiO^3, AzO^5 + 3 HO,$$

M. Duflos recommande le procédé suivant : On fait d'abord cristalliser la solution saturée de nitrate neutre de bismuth, et après avoir bien débarrassé les cristaux de l'eau mère adhérente, on les décompose avec 24 fois leur poids d'eau et on remue le mélange. Par ce moyen, 100 parties de sel cristallisé fournissent 45,5 partie de sous-sel. Une plus grande quantité d'eau diminue le rendement, mais une faible quantité le diminue davantage.

5° Suivant Becker, le sous-azotate $BiO^3, AzO^5 + 2 HO$ traité par une grande quantité d'eau se dissout en majeure partie, la liqueur reste trouble et il se produit bientôt le composé

$$5 BiO^3, 3 AzO^5 + 8 HO$$

qu'on peut difficilement séparer de la dissolution. Ce sel ne cristallise pas et se présente, une fois sec, sous la forme d'une poudre très douce au toucher. M. Janssen ne lui donne que 6 équivalents d'eau, il le considère comme le seul azotate basique, et regarde tous les autres comme des combinaisons de ce sel avec le sel neutre.

6° Si l'on emploie dans la réaction précédente de l'eau ayant une température supérieure à + 50°, il se dégage, suivant M. Becker, une poudre blanche ayant la composition suivante :

$$6 BiO^3, 5 AzO^5 + 9 HO.$$

7° Lorsque le sel $5 BiO^3, 3 AzO^5 + 6 HO$ reste pendant quelque temps en contact avec la liqueur acide au sein de laquelle il a pris naissance, il change peu à peu de composition et se transforme en un nouveau sous-azotate cristallisant en prismes plus grands et plus épais dont la formule serait, d'après M. Becker,

$$5 BiO^3, 4 AzO^5 + 9 HO.$$

Cette transformation s'effectue plus rapidement quand on élève la température à + 40° + 45°.

8° L'azotate $6 BiO^3, 5 AzO^5 + 9 HO$ est beaucoup plus rapidement décomposé que le *magisterium bismuthi* des anciens; l'eau de lavage a, pendant quelque temps, une réaction acide, et quand cette réaction cesse, le sel resté sur le filtre a la forme de prismes de grandeurs diverses qui, desséchés, forment une poudre blanche d'une composition représentée, d'après M. Becker, par la formule

$$4 BiO^3, 3 AzO^5 + 9 HO.$$

9° Suivant M. Yvon, le sous-azotate indécomposable, provenant de l'action de l'eau sur l'azotate neutre, aurait pour formule

$$11 BiO^3, 5 AzO^5 + 11 HO.$$

Il est, on le voit, assez difficile de se reconnaître dans toutes ces formules qui

ne sont pas d'ailleurs les seules indiquées. Nous ne chercherons pas à contrôler leur exactitude et à discuter les travaux de chimistes distingués. Néanmoins, nous admettrons volontiers avec M. Ditte que la décomposition des azotates de bismuth par l'eau explique la multiplicité des formules signalées et que les seuls qui existent sont : l'azotate neutre BiO^3, $3\,AzO^5 + 3\,HO$, lequel se dédouble au contact de l'eau en acide azotique et en sous-nitrate cristallisé $BiO^3, AzO^5 + HO$: celui-ci éprouve une décomposition analogue, en donnant un deuxième sous-sel $2\,BiO^3$, AzO^5 sur lequel l'eau paraît ne plus avoir d'action.

Le sous-azotate de bismuth $BiO^3, AzO^5 + 2\,HO$, connu sous le nom de *magister de bismuth*, de *blanc de fard*, de *sous-nitrate de bismuth des pharmaciens* ayant reçu quelques applications, dont une importante en médecine, nous l'étudierons particulièrement.

SOUS-NITRATE DE BISMUTH DES PHARMACIENS

$BiO^3, AzO^5 + 2\,HO$.

BiO^3.	76,32
AzO^5.	17,76
$2\,HO$.	5,92
	100,00

Préparation. — La préparation du sous-nitrate de bismuth a été pendant longtemps tenue secrète; c'est Lemery qui la fit connaître; toutefois il fut le seul à préparer cette substance, ainsi que cela résulte du passage suivant de l'éloge de ce savant, inscrit dans les mémoires de l'Académie de l'an 1715, p. 75 : « Lemery préparait de ses mains un magistère de bismuth qui avait une grande vogue, et dont il se faisait un débit prodigieux dans Paris et les provinces..... Il était le seul alors dans Paris qui possédât ce trésor. »

1° Voici le procédé prescrit par le Codex (Édition 1884, p. 130) :

« Introduisez peu à peu le bismuth pulvérisé dans l'acide azotique préalablement mélangé avec la quantité d'eau prescrite et laissez la dissolution se faire à froid, en ne chauffant que vers la fin de l'opération. Quand le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé et que la solution est complète, ajoutez de l'eau distillée jusqu'au commencement de précipité persistant. Filtrez et concentrez la liqueur jusqu'au 2/3 de son poids, ce qui correspond sensiblement à la pellicule : laissez cristalliser.

« Lavez les cristaux ainsi obtenus avec de l'eau acidulée (1 partie d'acide pour 4 parties d'eau), faites-les égoutter et triturez-les avec quatre fois leur poids d'eau. Versez la bouillie ainsi obtenue dans 20 parties d'eau bouillante, en agitant vivement. Lavez le précipité recueilli sur une toile avec 5 parties d'eau distillée; exprimez-le et séchez-le à une douce chaleur. »

L'eau mère renferme encore une assez grande quantité d'azotate de bismuth et d'acide azotique en excès. On peut neutraliser en partie cet excès par de l'ammoniaque diluée, il se précipite une nouvelle quantité de sous-azotate ; mais ce dernier sel est plus basique que le premier ; pour lui donner la même com-

position, on doit le reprendre par l'acide nitrique et le précipiter de nouveau par l'eau. (Ritter. Brochure de Strasbourg, 1864.)

M. Riche, dans un travail sur lequel nous reviendrons plus loin, montre que pour éviter la présence du plomb dans le sous-nitrate de bismuth, on doit rejeter l'emploi de l'eau calcaire et l'emploi de l'ammoniaque ; ce dernier composé a, de plus, l'inconvénient de fournir des sous-nitrates de bismuth qui ne renferment que la moitié de l'acide nitrique contenu dans le composé $BiO^3, AzO^5 + 2HO$. Or, quelques médecins croient que l'effet utile de ce médicament est dû, pour une part, à l'acide nitrique mis en liberté dans l'intestin ; de là la nécessité de rejeter dans la pratique les produits dont la composition ne correspondrait pas à celle de cette formule théorique.

Pour ne pas perdre les sels de bismuth contenus dans les eaux mère, M. Riche recommande d'en précipiter l'oxyde de bismuth et de faire servir celui-ci à des composés du bismuth non employés en médecine.

Voici les résultats des analyses faites par l'auteur sur quelques échantillons de sous-nitrate de bismuth préparés dans différentes circonstances :

100 parties de sous-nitrate renferment :

1° Sous-nitrate préparé à l'eau ordinaire. . . .	14,75	14,82	13,78	15,42	AzO^5
2° Sous-nitrate précipité par beaucoup d'eau. .	9,80	»	»	»	
3° Sous-nitrate précipité par l'ammoniaque en excès.	2,9	0,60	»	»	
4° Sous-nitrate précipité par le carbonate de soude.	3,14	»	»	»	
5° Sous-nitrate précipité par l'eau de puits. . .	2,12	»	1,47	»	
6° Sous-nitrate du commerce.	11,98	16,68	11,23	10,63	AzO^5
	9,73	8,89	7,79	0,898	

La formule $BiO^3, AzO^5 + 2HO$ conduit à 17,64 p. 100 d'acide nitrique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXVI, p. 1504).

Suivant M. Em. Genevoix, l'eau ordinaire employée pour la précipitatiou du sous-nitrate de bismuth et pour le lavage du précipité introduit, dans ce composé des substances étrangères telles que carbonate, oxychlorure et sous-sulfate de bismuth.

Il a constaté, en effet, que tous les carbonates, chlorures et sulfates contenus dans l'eau, concourent à la production des sous-sels de bismuth correspondants. Or, le volume d'eau nécessité est considérable et cette eau se dépouillant totalement des acides carbonique, chlorhydrique et sulfurique qu'elle renferme à l'état de combinaisons diverses, la proportion des sous-sels étrangers, du fait seul de l'emploi d'eau impure, peut être assez élevée. D'ailleurs, les réactions donnant lieu à la formation de ces sous-sels, s'accomplissent au détriment de la richesse en acide nitrique du sous-nitrate de bismuth.

2° Pour éviter l'emploi de l'ammoniaque, M. Wittstein rend les liqueurs moins acides ; dans ce but, il attaque 1 partie de bismuth par 4 d'acide azotique et verse la dissolutien dans 60 parties d'eau. Le précipité formé est cristallin.

3° MM. Béchamp et Saint-Pierre (*Journal de Pharmacie*, (3), t. XXXII,

p. 330), ont proposé le procédé suivant : on fait un mélange d'une partie d'acide azotique et de 10 parties d'eau, on chauffe ce mélange à 70-80 degrés, puis on y dissout de l'azotate neutre de bismuth cristallisé, de telle sorte qu'on ait 1 gramme de ce sel dissous dans un centimètre cube de liqueur. On ajoute alors 12 1/2 p. 100 d'eau, ce qui donne lieu à un premier précipité, puis l'on ajoute à la liqueur surnageante 28 parties de carbonate d'ammoniaque pour 100 parties d'azotate neutre employé. On obtient un second précipité qui n'a pas la même composition ni les mêmes caractères que le premier.

4° Un autre procédé a été proposé par M. de Smedt (*Bulletin de Thérapeutique*, 1863), le voici : on dissout le bismuth dans l'acide azotique par la méthode ordinaire, et après avoir séparé les impuretés de la dissolution et l'avoir chauffée au bain-marie, on y verse 800 grammes d'alcool pour 120 grammes de métal. Des vapeurs éthérées et nitreuses se dégagent, et en quelques minutes la masse, que l'on a soin d'agiter fortement, se dessèche à peu près complètement. Une nouvelle addition de 80 grammes d'alcool complète la réaction.

La masse, chauffée doucement jusqu'à ce qu'elle se soit transformée en une poudre plus ou moins fine, est triturée dans un mortier de porcelaine, et lavée sur un filtre avec un litre ou deux d'eau distillée qui n'entraîne qu'une partie négligeable de bismuth. 120 parties de métal donnent par ce procédé 181 grammes d'azotate basique blanc et pur. Reste à savoir si ce produit est identique avec le sel de bismuth officinal, sous le rapport de la composition chimique et des effets thérapeutiques.

5° Voici le procédé suivi actuellement à la pharmacie centrale de France, il nous a été communiqué par le chef du laboratoire, M. Rougre, au nom de M. Em. Genevoix.

L'attaque du bismuth par l'acide nitrique s'opère à froid, la densité de l'acide employé étant de 1,260. Elle s'accomplit en présence d'un excès de métal de façon à réduire à un minimum la proportion d'acide libre. On obtient ainsi une liqueur marquant 56° Beaumé, dont on élimine l'argent et le plomb en précipitant l'argent par l'acide chlorhydrique et le plomb par l'acide sulfurique, on décante la liqueur, on l'évapore de façon à la réduire aux trois quarts de son volume et on l'abandonne à la cristallisation.

On triture les cristaux bien égouttés avec le tiers de leur poids d'eau et l'on verse la bouillie qui en résulte, après l'avoir clarifiée par l'addition d'une petite quantité d'acide nitrique, dans 50 parties d'eau froide préalablement mélangée avec de l'ammoniaque en quantité inférieure à la dose que nécessite la saturation complète de la liqueur. On agite vivement le mélange, puis on le laisse déposer. On décante alors le liquide qui surnage le précipité, on lave celui-ci par décantation, on le reçoit ensuite sur une toile et on le met en trochistes quand la pâte est suffisamment égouttée. Le produit est enfin soumis à la dessiccation dans une étuve chauffée à + 40 degrés.

La liqueur séparée par décantation du sous-nitrate de bismuth est d'autre part sursaturée par l'ammoniaque pour en précipiter à l'état d'oxyde, le nitrate acide de bismuth qu'elle renferme. L'oxyde de bismuth ainsi obtenu retourne à la fabrication.

Propriétés du sous-nitrate de bismuth des pharmaciens. — Le sous-nitrate de bismuth des pharmaciens est une poudre cristalline d'un beau blanc. Lorsque la précipitation est suffisamment lente, on obtient des petits prismes clinorhombiques très réguliers et transparents dont voici, d'après M. Descloiseaux, les éléments cristallographiques.

mt = 122°40′ pm = 123°35′ pt = 112°52′.

Le plan des axes optiques est parallèle à l'arête *m h*.

Ces cristaux chauffés perdent leur eau vers 105 degrés et leur acide vers 260 degrés. Il reste de l'oxyde de bismuth qui conserve généralement la forme du sous-azotate ; l'oxyde ainsi formé est jaune orangé à chaud et devient jaune serin par le refroidissement. (Yvon.)

Suivant M. Ditte (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 958) : « Le sous-nitrate de bismuth est aussi décomposé par l'eau en acide libre et en sel plus basique ; au contact d'une grande quantité d'eau froide, il perd son éclat, son aspect cristallin, sa transparence, et se transforme en une poudre d'apparence amorphe, tandis que la liqueur devient trouble et opaline. A froid cette décomposition est faible, si bien que la détermination de la quantité d'acide libre qui la fait cesser serait difficile à la température ordinaire ; il en résulte que cette décomposition du sous-nitrate ne peut, en aucune manière, être regardée comme une cause de perturbation dans l'étude précédente, relative au sel neutre. A 100 degrés, les déterminations deviennent plus faciles ; mise au contact d'un excès de sous-nitrate, l'eau bouillante la décompose jusqu'à ce qu'elle contienne par litre 4gr,5 environ d'acide libre et, en épuisant ce sel par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle ne lui enlève plus rien, on obtient un nouveau nitrate basique répondant à la formule $2BiO^3, AzO^5$. L'eau bouillante paraît n'exercer aucune action sur ce dernier composé, qui ne semble pas cristallisé.

« Toute liqueur à 100 degrés, contenant moins de 4gr,5 d'acide par litre, attaque immédiatement le sous-nitrate en se troublant et en lui faisant perdre son éclat ; dès que, par l'addition de quelques gouttes d'acide, on dépasse 4gr,5 la liqueur s'éclaircit et, l'acide libre en excès se combinant au sous-sel $2BiO^3, AzO^5$ formé, le nitrate BiO^3, AzO^5 réapparaît avec sa forme cristalline et son éclat argentin. »

Nous avons déjà dit, à propos de l'azotate neutre de bismuth quelle était l'opinion de M. Le Chatellier sur ces expériences de dissociation.

M. Verneuil (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CIII, p. 600), a constaté expérimentalement que le sulfure de calcium commercial, remarquable par l'éclat et la durée de sa phosphorescence violette, doit cette propriété à la présence de quelques dix millièmes d'un sel de bismuth.

Il propose, pour la préparation courante de cette substance, le procédé suivant :

On mélange intimement

Chaux de coquilles d'*hypopus vulgaris*	20 grammes
Soufre	6 —
Amidon	2 —

puis on arrose avec une solution de $0^{gr},50$ de sous-azotate de bismuth pur dans 100 centimètres cubes d'alcool absolu contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; enfin on calcine pendant vingt minutes au rouge cerise clair.

Le sous-nitrate de bismuth a des propriétés antiseptiques remarquables qui l'ont fait employer à dose assez élevée non seulement pour combattre les affections du tube digestif; mais encore dans le traitement des plaies anciennes et de mauvaise nature. MM. Guyon et Dupetit qui ont signalé tout particulièrement ces propriétés ont de plus montré que le sous-azotate de bismuth à faible dose pouvait empêcher toutes les fermentations secondaires dans les fermentations alcooliques de l'industrie. Voici un extrait de la note présentée sur ce sujet à l'Académie (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CIII, p. 883). On sait, depuis les recherches de M. Pasteur, que les fermentations industrielles, surtout celles des mélasses de canne et de betterave, sont rarement pures ; le développement de la levure y est le plus souvent gêné par la présence d'organismes étrangers qui, non seulement consomment du sucre à leur profit et diminuent les rendements, mais encore engendrent des produits secondaires, acides, alcools, éthers, et contribuent ainsi à accroître le mauvais goût et la toxicité de l'alcool. Dans la pratique, ces fermentations irrégulières sont caractérisées par une augmentation rapide et exagérée de l'acidité, et, dans quelques cas, par l'apparition des vapeurs nitreuses à la surface des liquides.

Les sels de bismuth réussissent, à faibles doses, à entraver toutes les fermentations secondaires.

Le tableau suivant résume les effets produits par $0^{gr},10$ par litre de sous-nitrate de bismuth, en solution acide, dans une fermentation d'un mélange de maïs saccharifié et de mélasse de betterave :

	ACIDITÉ		DIFFÉRENCE	ALCOOL	BACTÉRIES
	INITIALE	FINALE	— (acide formé).	ABSOLU par litre.	DÉVELOPPÉES par champ.
	—	—	—	—	—
a Fermentation avec bismuth. .	9	14	5	$54^{cc},0$	0
b Fermentation sans bismuth. .	9	33	24	$50^{cc},3$	400

(1 d'acidité = $0^{gr},098$ d'acide sulfurique par litre.)

Le sel de bismuth, en maintenant la levure pure, a donc limité la production des acides et accrue la richesse alcoolique.

Le gain en alcool a été de $3^{cc},7$ soit 7,36 p. 100 de l'alcool formé en *b*.

La dose de $\frac{1}{10000}$ de sous-nitrate de bismuth, employée avec succès dans l'expérience précédente, devient inefficace si l'acidité initiale diminue.

Les résultats obtenus dans ces expériences de laboratoire ont conservé leur netteté dans des fermentations industrielles.

Dans chaque série d'essais, les cuves traitées et une cuve témoin ont reçu les mêmes quantité de moût de maïs, de levure de bière, les mêmes volumes de

mélasse étendue, etc. ; elles ne différaient exclusivement que par l'addition aux premières de solutions titrées de sel de bismuth.

L'action de l'antiseptique s'est toujours manifestée par la conservation de la pureté de la levure et par la régularité dans la marche de la fermentation ; l'acidité a peu augmenté et, dans certains cas, l'excès de richesse alcoolique a atteint des proportions remarquables.

Les nombres suivants ont été obtenus en ajoutant $0^{gr},10$ de sous-nitrate de bismuth par litre dans les cuves traitées :

	I		II		III	
	CUVE traitée.	CUVE témoin.	CUVE traitée.	CUVE témoin.	CUVE traitée.	CUVE témoin.
Capacité des cuves	600 hlit	600 hlit	200 hlit	200 hlit	200 hlit	200 hlit
Nature de la mélasse	Betterave	Betterave	Canne	Canne	Canne	Canne
Densité du moût de mélasse	1075	1075	1060	1060	1060	1060
Proportion du moût de maïs	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Température maxima de la fermentation	35°	35°	32°	33°	33°	32°,5
Augmentation d'acidité	2,5	13,0	6,7	26,5	4,5	36,0
Richesse alcoolique du vin	5,87 0/0	5,74 0/0	4,94 0/0	4,71 0/0	4,96 0/0	4,37 0/0
Différence de richesse alcoolique	»	— 0,13	»	— 0,23	»	— 0,59

En prenant le rapport des différences de richesse alcoolique aux richesses du vin dans les cuves traitées, on a respectivement :

	Pour 100
Dans l'expérience I	2,21
Dans l'expérieuce II	4,66
Dans l'expérience III	11,90

Ces chiffres donnent la mesure des pertes que les industriels peuvent éprouver par le fait des infiniment petits et des avantages qu'ils retireraient de l'emploi d'antiseptiques aussi efficaces, mais plus économiques que les sels de bismuth.

PRÉSENCE DE MATIÈRES ÉTRANGÈRES

DANS LE SOUS-NITRATE DE BISMUTH DES PHARMACIENS (1)

Le sous-nitrate de bismuth étant surtout employé comme médicament interne quelquefois même à dose assez élevée, il est important de pouvoir y déceler la présence de matières étrangères qui peuvent s'y rencontrer, soit parce qu'on a

(1) Nous avons, pour la rédaction des lignes suivantes, fait de nombreux emprunts à l'excellent ouvrage de MM. A. Chevallier et Er. Baudrimont intitulé : *Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales*, etc.

employé dans sa fabrication un métal incomplètement purifié, soit à cause d'une mauvaise préparation.

Divers auteurs se sont occupé de cette question et ont signalé dans le sous-nitrate de bismuth commercial les substances suivantes : l'*arsenic*, le *plomb*, l'*argent*, l'*oxychlorure*, le *carbonate* et l'*oxyde de bismuth*, l'*azotate d'ammoniaque*.

PRÉSENCE DE L'ARSENIC DANS LE SOUS-NITRATE DE BISMUTH

Le sous-nitrate de bismuth, préparé avec du métal imparfaitement purifié, contient souvent de l'arsenic en quantité suffisante pour rendre son emploi dangereux.

Lassaigne a eu à examiner un sous-nitrate de bismuth qui contenait 1/600 d'arsenic ou 0gr,005 par 3 grammes.

1° Pour constater la présence de l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth, on fait bouillir le produit soupçonné dans une solution de potasse caustique, on laisse refroidir, on filtre, on sature par l'acide sulfurique et on introduit le liquide dans l'appareil de Marsh fonctionnant à blanc depuis quelque temps.

Ou bien encore, on traite 2 à 3 grammes de sous-nitrate suspect par l'acide sulfuriqne pur, on évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide employé, on reprend par l'eau distillée chaude, et la liqueur filtrée est introduite dans un appareil de Marsh fonctionnant à blanc (*Journal de Pharmacie*, (3), t. XX, p. 353).

2° M. Glénard a proposé la méthode que voici pour constater facilement la présence de l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth : on chauffe 1 gramme de matière dans un tube à essai pour en chasser l'acide azotique ; on ajoute ensuite 0gr,10 à 0gr,20 d'acétate de potasse et on chauffe de nouveau ; s'il y a de l'arsenic il se dégage de l'oxyde de cacodyle reconnaissable à son odeur alliacée fort désagréable (*Journal de Pharmacie*, (4), t. I, p. 217).

3° Suivant le même auteur, on peut doser facilement l'arsenic de la façon suivante : on chauffe le sous-nitrate sans le fondre, pour le réduire en oxyde. On ajoute au sel calciné la moitié de son poids de chlorure de sodium fondu et on traite le tout par l'acide sulfurique pur, dans une petite cornue jointe à un tube en U servant de récipient, et dans lequel se condense le chlorure d'arsenic formé. Celui-ci, étendu d'eau, donne par l'hydrogène sulfuré un précipité d'orpiment que l'on doit recueillir, laver, sécher et peser.

PRÉSENCE DU PLOMB DANS LE SOUS-NITRATE DE BISMUTH

Le bismuth de commerce renferme presque toujours du plomb; lorsqu'on l'attaque par l'acide azotique ordinaire qui contient habituellement de l'acide sulfurique, il se forme du sulfate de plomb; celui-ci reste en solution dans l'acide azotique en excès et se précipite en même temps que le sous-nitrate lorsqu'on ajoute de l'eau.

Les sous-nitrates de bismuth du commerce doivent donc ordinairement con-

tenir du plomb ; ce fait a été constaté par plusieurs auteurs qui ont proposé différents procédés pour la recherche de ce métal.

1° M. Carnot (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXVI, p. 718, et t. LXXXVII, p. 208), en examinant un grand nombre d'échantillons, a trouvé dans presque tous des traces de plomb de 1 à 10 millièmes, ce qui, suivant l'auteur, serait de nature à inspirer quelques craintes puisqu'il n'est pas rare que le sous-nitrate de bismuth soit administré aux malades à la dose de 10 à 20 grammes par jour, quelquefois davantage ; ce qui peut correspondre à 2 décigrammes d'oxyde de plomb dans le même temps.

Nous transcrivons textuellement le procédé employé par M. A. Carnot pour déceler et doser le plomb dans le sous-nitrate de bismuth.

« On prend 10 à 20 grammes de sous-nitrate qu'on attaque dans une capsule de porcelaine par l'acide chlorhydrique concentré. Il y a échauffement rapide, dégagement de vapeurs rutilantes et dissolution ; on concentre jusqu'à consistance presque sirupeuse, on acidifie légèrement de manière à rendre au liquide une complète fluidité, puis on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, on remue et on verse 30 ou 40 centimètres cubes d'alcool rectifié. A défaut de concentration suffisante, l'alcool pourrait donner lieu à une décomposition partielle du chlorure de bismuth, dont on s'apercevrait aussitôt au trouble blanc de la liqueur ; on le ferait disparaître par quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

« On laisse en repos pendant un jour, puis on décante sur un petit filtre. On lave par décantation avec de l'alcool rectifié, acidifié par deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique, puis on reçoit le précipité sur le filtre et l'on achève le lavage avec de l'alcool pur.

« Après dessiccation, on sépare du filtre, qu'on brûle à part, on met les cendres avec le résidu dans une très petite capsule de porcelaine tarée, on humecte d'acide sulfurique, on évapore et l'on chauffe jusqu'au rouge, enfin l'on prend le poids du sulfate de plomb.

« Il est bon de vérifier si ce sulfate ne contient pas de bismuth. Il suffit pour cela de reprendre par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, de chauffer un peu, puis d'ajouter de l'alcool et de décanter la liqueur limpide en la faisant tomber dans l'eau pure ; les plus faibles traces de bismuth rendent l'eau sensiblement opaline par formation d'oxychlorure blanc et insoluble.

« Il arrive parfois que certains sous-nitrates renferment un peu de chaux ; dans ce cas, l'emploi de la méthode précédente exposerait à s'exagérer la proportion de plomb, parce que l'on pèserait ensemble les deux sulfates de plomb et de chaux insolubles dans l'alcool. Il convient alors de modifier la méthode en n'employant pas d'acide sulfurique ; il se forme dans l'alcool rectifié un précipité de chlorure de plomb que l'on reçoit sur un petit filtre taré et qu'on lave, sèche et pèse exactement.

« La précipitation du plomb n'est pas aussi rigoureuse à l'état de chlorure qu'à l'état de sulfate, car en ajoutant à la liqueur alcoolique filtrée une ou deux gouttes d'acide sulfurique, on obtient encore un léger dépôt ; mais, en l'absence de chaux, ce dépôt atteint à peine 1 à 2 milligrammes, dans les conditions que je viens d'indiquer.

On a donc encore, par cette opération simple, une approximation suffisante pour le dosage du plomb. »

MM. Chapuis et Linossier (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXVII, p. 169) ont proposé, pour la recherche du plomb dans le sous-nitrate de bismuth, un procédé que nous transcrivons textuellement :

« A 3 grammes de sous-nitrate de bismuth on ajoute environ 4 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 15 p. 100 et assez (à peu près 4 centimètres cubes) d'une solution de chromate jaune de potasse à 10 p. 100 pour qu'après l'ébullition la liqueur surnageante soit colorée en jaune. On fait bouillir, on décante : le résidu solide est reporté à l'ébullition avec 1 centimètre cube de soude, quelques gouttes de chromate et 2 ou 3 centimètres cubes d'eau distillée; puis liquide et résidu sont jetés sur le filtre.

« A la liqueur filtrée on ajoute de l'acide acétique jusqu'à acidité franche. Un trouble jaune plus ou moins prononcé accuse la présence du plomb.

« Pour $\frac{1}{100}$ de plomb, on obtient un précipité abondant; pour $\frac{1}{1000}$, le trouble est très net, et il se dépose, au bout de peu de temps, un précipité lourd, adhérent aux parois du tube; pour $\frac{1}{5000}$, le trouble est beaucoup plus faible, et parfois n'apparaît qu'après le refroidissement; car, à chaud, le chromate de plomb est légèrement soluble dans le mélange d'acétate de soude et d'acide acétique.

« On accuserait facilement des quantités de plomb moindres que $\frac{1}{5000}$ en opérant sur une plus grande quantité de matières; mais la recherche de traces si minimes de plomb offrant peu d'intérêt, nous avons cru devoir nous arrêter à la dose de 3 grammes de sous-nitrate.

« Il nous est arrivé une fois d'obtenir, au lieu du précipité lourd de chromate de plomb, un précipité floconneux qui se rassemble, après ébullition, en une couche épaisse au fond du tube : cela tenait à ce que le sous-nitrate contenait du phosphate de chaux souillé de silice et d'alumine. Si toutefois, ce qui n'est guère possible, on avait des doutes sur la nature d'un pareil précipité, on les lèverait facilement en faisant bouillir la liqueur, rendue de nouveau alcaline; le précipité se dissout instantanément si l'on a affaire à du chromate de plomb.

« En opérant avec de la soude impure, le même louche peut se produire; il est donc utile de faire préalablement un mélange de soude, de chromate de potasse et d'acide acétique en excès et de s'assurer qu'il ne se produit aucun trouble dans la liqueur acide.

« Ce procédé n'exige que quelques minutes, il élimine toutes les causes d'erreur, il accuse facilement la présence de $\frac{5}{10000}$ de plomb, et enfin il n'exige que 3 grammes de sous-nitrate et des réactifs sans valeur.

« Pour une recherche quantitative, la même méthode peut être employée. C'est alors sur 10 grammes de sous-nitrate de bismuth que l'on doit agir, en ayant soin de laver le chromate de bismuth avec le mélange de soude et de chromate de potasse, d'abord par décantation, ensuite sur le filtre, jusqu'à ce que le liquide filtré ne trouble plus par l'acide acétique en excès. On porte alors à

l'ébullition le liquide filtré, on le sursature par l'acide acétique, on laisse déposer pendant vingt-quatre heures, on jette sur un filtre le précipité, on le lave à l'eau aiguisée d'acide acétique, on sèche à 100 degrés et l'on pèse.

« Le poids trouvé, multiplié par 0,6408, donne le poids du plomb contenu dans les 10 grammes de sous-nitrate. »

Les différents résultats obtenus par les auteurs sont :

$$\frac{7}{1000} \quad \frac{8}{1000} \quad \frac{1}{1000} \quad \text{de plomb.}$$

3° M. P. Carles (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXXVIII, p. 397) a proposé, pour le dosage du plomb contenu dans le sous-nitrate de bismuth, un procédé basé sur l'insolubilité du chlorure de plomb dans l'alcool. Il a constaté la présence constante de ce métal dans les échantillons analysés, mais en quantité très faible variant de 15 à 30 cent millièmes.

4° M. Riche (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXVI, p. 1502) a dosé avec soin le plomb contenu dans neuf échantillons de sous-nitrate de bismuth et n'a trouvé en général que $\frac{1}{1000}$ d'oxyde de plomb au maximum; ces résultats, qui ne sont pas d'accord avec ceux publiés par M. Carnot, lui font conclure que le sous-nitrate de bismuth ne peut être dangereux. Il s'est d'ailleurs assuré que, même avec un bismuth plombeux, on peut obtenir un sous-azotate pur, si l'on observe ponctuellement le procédé du Codex, et si l'on emploie de l'eau peu chargée de sels calcaires, telle que celle que les fabricants de Paris ont à leur disposition.

PRÉSENCE DE L'ARGENT DANS LE SOUS-NITRATE DE BISMUTH

Le sous-nitrate de bismuth renferme assez souvent de l'argent. On peut constater la présence de ce métal par le procédé suivant, dû à M. Ch. Ekin (*Pharmaceutical Journal*, (3), t. III, p. 381, 1872).

On dissout le sel dans l'acide azotique étendu contenant un peu d'acide chlorhydrique; on recueille sur un filtre le résidu insoluble, on le lave, puis on le dissout dans l'ammoniaque ; en ajoutant au liquide produit de l'iodure de potassium, il se forme un précipité jaune d'iodure d'argent.

FALSIFICATIONS DU SOUS-NITRATE DE BISMUTH

Le sous-nitrate de bismuth est quelquefois falsifié par différentes substances; les plus communément employées sont : le *talc*, le *sulfate de chaux*, le *carbonate de chaux*, le carbonate de *plomb*, la *fécule*, l'*oxychlorure de bismuth*, et surtout le *phosphate de chaux*. On peut déceler comme il suit ces diverses substances étrangères :

1° Le *talc* forme un résidu insoluble lorsqu'on traite le sous-nitrate de bismuth par l'acide nitrique étendu, puis par l'acide chlorhydrique concentré.

2° Pour vérifier la présence du *sulfate de chaux*, on attaque le sous-nitrate de

bismuth par l'acide azotique faible, il se forme un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; la solution obtenue précipite par addition d'alcool ou de baryum.

3° L'addition de *carbonate de chaux* est décelée par l'effervescence que produit l'acide nitrique : la solution obtenue précipite par addition d'oxalate d'ammoniaque.

4° La présence du *carbonate de plomb* est également décelée par l'effervescence que produit l'acide nitrique. La solution filtrée précipite en jaune par l'iodure de potassium, en blanc par les sulfates ou l'acide sulfurique.

5° La *fécule* est mise en évidence par l'eau iodée.

6° L'*oxychlorure de bismuth* que l'on rencontre parfois dans le sous-nitrate provient de ce que le métal a été dissous dans un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique afin d'avoir, par l'eau, un précipité plus abondant et plus lourd, ou encore de ce que la dissolution nitrique du bismuth a été précipitée par une dissolution étendue de sel marin. On a trouvé dans des sous-nitrates de bismuth de Londres jusqu'à 72,5 p. 100 d'oxychlorure.

On reconnaît la présence de ce corps en dissolvant le produit suspect dans l'acide nitrique pur et en versant dans la solution quelques gouttes de nitrate d'argent; il se forme alors un précipité blanc, caillebotté, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique.

7° Le *phosphate de chaux* est le produit qui sert le plus habituellement à la falsification du sous-nitrate de bismuth. On a proposé plusieurs procédés pour déceler la présence de cette substance. Voici les principaux :

a. Suivant M. Roussin, on prend 1 gramme de sel à essayer, on le dissout dans 5 centimètres cubes d'acide azotique; on ajoute ensuite 1 gramme d'acide tartrique concassé. Lorsque la dissolution est effectuée, on fait tomber goutte à goutte dans la liqueur une solution concentrée de carbonate de potasse; s'il y a du phosphate de chaux, celui-ci se précipite totalement.

Toutefois, d'après les remarques de MM. Renault et Fourment, pour avoir un résultat rigoureux, il serait plus prudent de précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, à l'aide du sulfate de magnésie ammoniacal.

b. M. Leger préconise le procédé suivant : on délaye 2 grammes de sous-nitrate de bismuth dans 3 grammes d'eau distillée; on ajoute pour dissoudre la matière 4 grammes d'acide chlorhydrique; on ajoute ensuite 200 centimètres cubes d'eau distillée, qui précipite tout le bismuth à l'état de sous-chlorure. On filtre et on ajoute à la liqueur du sucrate de chaux jusqu'à ce qu'elle soit devenue alcaline; il se précipite du phosphate tribasique de chaux, on le fait bouillir, on le filtre, on le lave, on le sèche à 100 degrés et on le pèse.

c. MM. Chevallier et Baudrimont proposent le mode opératoire suivant comme étant le plus avantageux. On dissout le produit suspect dans de l'acide azotique un peu étendu d'eau; puis, la solution faite, on y dirige un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus; on filtre pour séparer le sulfure noir de bismuth produit; et la liqueur claire donne alors, par l'ammoniaque en excès, un précipité blanc gélatineux de phosphate de chaux; mais il est indispensable de s'assurer d'abord qu'elle ne noircit plus par l'hydrogène sulfuré.

On peut éviter la précipitation de la liqueur par l'ammoniaque en l'évaporant à siccité et en calcinant le résidu; il sera formé de tout le phosphate de chaux que contenait le blanc de fard (Chevallier et Baudrimont, *Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales*, etc., édition 1878, p. 1050).

PHOSPHATES DE BISMUTH

PHOSPHATE NEUTRE DE BISMUTH

Suivant Wenzel, lorsqu'on fait digérer de l'oxyde de bismuth avec de l'acide phosphorique, il se forme un sel soluble qui cristallise par l'évaporation de la liqueur et une poudre blanche insoluble.

Le sel soluble constitue le phosphate neutre dont la formule est

$$BiO^3, PhO^5.$$

PHOSPHATES BASIQUES DE BISMUTH

1° La poudre blanche insoluble qui se forme dans l'action de l'acide phosphorique sur l'oxyde de bismuth représente le phosphate basique

$$3BiO^3, PhO^5.$$

Ce corps est fusible au chalumeau en un verre opaque.

2° M. Cavazzi (*Gazetta chimica italiana*, t. XIV, p. 289) indique le procédé suivant pour préparer le phosphate basique :

$$4BiO^3, PhO^5.$$

On verse goutte à goutte une dissolution ammoniacale étendue de 5 grammes de citrate de bismuth dans une autre de 10 grammes de phosphate de soude dissous dans 100 grammes d'eau et 50 centimètres cubes d'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc très ténu insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique.

PHOSPHATE ACIDE DE BISMUTH

$$2BiO^3, 3PhO^5.$$

1° On obtient ce composé, auquel Berzelius donne le nom de *pyrophosphate de bismuth*, en traitant une solution d'azotate de bismuth par du pyrophosphate de soude; c'est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique. Suivant Stromeyer, un excès de pyrophosphate de soude le dissout; mais ce fait a été nié par M. Passerini.

2° M. K. A. Wallroth (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXIX, p. 319) a obtenu un sel de bismuth auquel il attribue la même composition que le précédent et qui se présente sous la forme de tables hexagonales bien formées, décomposables par l'eau et fondant en émail blanc.

Pour le préparer, on dissout l'oxyde de bismuth jusqu'à saturation dans du sel de phosphore chauffé au rouge blanc; après refroidissement, on maintient le verre formé, pendant quelque temps, à la température du rouge sombre dans un creuset de platine. La masse, d'abord transparente, se trouble peu à peu par suite de la formation de cristaux microscopiques. Après le refroidissement, on traite par l'eau, on sépare les cristaux le plus rapidement possible et on lave à l'alcool.

PHOSPHITE DE BISMUTH

Précipité blanc insoluble dans l'eau, qui se forme lorsqu'on verse un phosphate alcalin dans une solution d'un sel de bismuth.

Suivant Berzelius, ce serait un *pyrophosphite* représenté par la formule

$$2BiO^3, 3PhO^3.$$

ARSÉNIATES DE BISMUTH

1° On obtient par double décomposition un composé blanc auquel Berzelius assigne la formule d'un *pyroarséniate*

$$2BiO^3, 3AsO^5.$$

Ce corps est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique; il est soluble dans l'acide chlorhydrique et peu fusible; distillé avec du charbon en poudre, il donne un sublimé d'arsenic et laisse pour résidu du bismuth contenant un peu d'arsenic.

2° M. Salkowski (*Journal für praktische chemie*, t. CIV, p. 129, 1868) nie l'existence du composé signalé par Berzelius. Il prépare l'arséniate

$$BiO^3, AsO^5 + HO$$

en ajoutant à une solution acide d'azotate de bismuth de l'arséniate neutre ou basique de soude en excès ou bien de l'acide arsénique.

C'est un précipité tout à fait insoluble dans l'acide azotique, un peu soluble dans un excès de sel de bismuth, très soluble dans l'acide chlorhydrique. Il peut servir à doser le bismuth.

3° M. Cavazzi (*Gazetta chimica italiana*, t. XIV, p. 289), en traitant une solution ammoniacale de citrate de bismuth par une dissolution ammoniacale d'arséniate de soude, a obtenu un précipité blanc insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux, auquel il attribue la composition

$$4BiO^3, AsO^5.$$

SULFOARSÉNIATE DE BISMUTH

BiS^3, AsS^5.

Précipité brun foncé obtenu par double décomposition et soluble dans un excès de sulfoarséniate alcalin.

PYROSULFOARSÉNIATE DE BISMUTH

$2BiS^3, 3AsS^5$.

Comme le précédent.

PYROSULFOARSÉNITE DE BISMUTH

$2BiS^3, 3AsS^3$.

On le prépare en traitant un sel de bismuth par un pyrosulfoarséniate alcalin. C'est un précipité brun rougeâtre, devenant noir par la dessiccation. Il est fusible. Une température élevée le décompose; il reste une masse métallique grise cristalline renfermant du soufre et de l'arsenic, qui est probablement un *sulfoarsénite basique*.

CARBONATE DE BISMUTH

BiO^3, CO^2.

BiO^3	91,40
CO^2	8,66
	100,00

1° On le prépare en versant goutte a goutte du carbonate de potasse dans une solution acide d'azotate de bismuth.

C'est un précipité blanc qui ne change pas de couleur par l'ébullition et qui, par conséquent, ne peut être confondu avec l'oxyde hydraté. Il ne se dissout pas dans l'eau chargée d'acide carbonique. Les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent avec effervescence.

Soumis à une température peu élevée, il se décompose en acide carbonique et en un résidu jaune d'oxyde de bismuth.

Il a été utilisé pour le dosage du bismuth. On l'a employé en médecine.

On rencontre dans la nature plusieurs variétés de carbonate de bismuth, désignées par les minéralogistes sous les noms de *bismuthite*, *grégorite*, *agnésite*, *népaulite*, *walthérite*, *bismuthosphaérite*.

2° On rencontre également, dans la nature, plusieurs variétés d'hydrocarbonates de bismuth, de composition complexe, pour lesquels on a proposé les formules.

$$11BiO^3, 9CO^2 + 12HO$$
$$7BiO^3, 6CO^2 + 8HO.$$

M. Carnot (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 304) a découvert dans la mine de Meymac (Corrèze), plusieurs espèces d'hydrocarbonates de bismuth qui donnent à l'analyse des résultats variables; il propose de les représenter par la formule suivante :

$$BiO^3(CO^2+HO) + mBiO^3(HO, CO^2)$$

dans laquelle le paramètre m est susceptible de prendre des valeurs diverses.

En d'autres termes, il pense que ces minéraux doivent être considérés comme formés par un mélange en proportions variables d'hydrocarbonates proprement dits, avec de l'hydrate et du carbonate de bismuth.

SULFOCARBONATE DE BISMUTH

$BiS^3, 3CS^2$.

On l'obtient sous forme d'une poudre d'un beau brun foncé, en versant un sulfocarbonate alcalin dans une solution d'azotate de bismuth. Il se dissout dans un excès de sel alcalin et communique à la liqueur une belle couleur rouge-brun.

BORATE DE BISMUTH

Précipité insoluble dans l'eau.

CHROMATES DE BISMUTH

On a signalé plusieurs chromates de bismuth. Les chromates basiques surtout sont en assez grand nombre ; mais il est à remarquer qu'ils ne présentent, dans leur composition, qu'une faible différence. Il est donc à prévoir qu'une étude plus approfondie de ces corps permettrait d'en diminuer le nombre, en constatant que plusieurs d'entre eux sont identiques.

CHROMATE NEUTRE DE BISMUTH

$BiO^3, 3CrO^3$.

BiO^3	60,62
$3CrO^3$	39,38
	100,00

On prépare ce corps en décomposant un sel de bismuth par un chromate soluble. C'est un précipité d'une belle couleur jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique étendu.

CHROMATE ACIDE DE BISMUTH

$BiO^3, 4CrO^3 + HO$.

Pour le préparer, on fait agir l'acide azotique concentré et bouillant sur le chromate basique BiO^3, CrO^3. Il se présente sous la forme de petits cristaux rouge rubis.

CHROMATES BASIQUES DE BISMUTH

On a signalé cinq chromates basiques de bismuth :

1° M. Pattison Muir a obtenu le bichromate de bismuth,

$$BiO^3, 2CrO^3,$$

en précipitant l'azotate de bismuth légèrement acide par le bichromate de potasse. C'est un précipité jaune.

Pour préparer l'hydrate

$$BiO^3, 2CrO^3 + HO$$

on traite le précipité précédent par la soude, puis on neutralise la soude par digestion avec l'acide azotique étendu. Il est formé de petites aiguilles jaune orangé, appartenant au système orthorhombique et offrant les faces g^1, m, $b^{1/2}$.

2° Le chromate basique,

$$BiO^3, CrO^3,$$

se forme suivant M. Pattison Muir, lorsqu'on précipite à l'ébullition l'azotate de bismuth par le chromate de potasse. Il prend encore naissance lorsqu'on fait bouillir le bichromate de potasse avec l'acide nitrique étendu ou avec un alcali.

C'est un précipité rouge cinabre.

D'après M. Lœwe, le même corps prend naissance lorsqu'on traite par un acide le chromate $3BiO^3, 2CrO^3$; il se présente alors sous la forme d'un précipité jaune-rouge devenant vert par la calcination.

3° Le même chimiste a obtenu le chromate

$$3BiO^3, 2CrO^3$$

en précipitant une solution, à peu près neutre, d'azotate de bismuth par le chromate neutre de potasse.

C'est un précipité cristallin jaune, que M. Pattison Muir a préparé en traitant par la potasse bouillante le composé suivant.

4° Pour préparer le chromate

$$3BiO^3, 7CrO^3,$$

M. Pattison Muir traite les autres chromates, surtout le chromate BiO^3, CrO^3, par l'acide azotique concentré, puis il chasse l'excès d'acide par la chaleur, lave à l'eau et sèche.

C'est une poudre orangé clair, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux.

5° Le même auteur, pour obtenir le chromate hydraté

$$5BiO^3, 11CrO^3 + 6HO$$

précipite l'azotate neutre de bismuth par le chromate de potasse, ajoute quelques gouttes d'acide azotique, puis fait bouillir le précipité.

C'est une poudre cristalline rouge brique.

SULFOTUNGSTATE DE BISMUTH

$$BiO^3, 3TuS^3.$$

Précipité brun-noir obtenu par double décomposition.

MOLYBDATE DE BISMUTH

$$BiO,^3, 3MbO^3.$$

On peut l'obtenir en fondant un molybdate alcalin avec le chlorure de sodium.

C'est une poudre jaune clair, soluble dans les acides.

SULFOMOLYBDATE DE BISMUTH

$$BiO^3, 3MbS^3.$$

Poudre brun foncé obtenue en décomposant l'azotate de bismuth par le sulfomolybdate de potasse.

OXALATES DE BISMUTH

On a signalé un oxalate neutre et un oxalate basique.

OXALATE NEUTRE DE BISMUTH

$$(C^4O^8)^3Bi^2 + 15H^2O^2.$$

Préparation. — On obtient l'oxalate neutre de bismuth, soit en traitant l'oxyde de bismuth hydraté par l'acide oxalique, soit en versant une dissolution concentrée d'acide oxalique dans une dissolution d'azotate de bismuth.

Propriétés. — C'est dans le premier cas une poudre blanche, et dans le second un précipité cristallin.

Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides minéraux.

Il possède la propriété générale des sels neutres de bismuth, c'est-à-dire que l'eau en excès le décompose peu à peu en acide oxalique libre et en oxalate basique.

Chauffé à 100 degrés, il perd 13 équivalents d'eau et retient énergiquement les deux derniers. A une température plus élevée, il se transforme en un mélange d'oxyde BiO^2 et d'oxalate acide de bismuth (Souchay et Lenssen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 245. 1858).

Soumis à l'action d'une température encore plus élevée, il se décompose en eau, acide carbonique et bismuth métallique (Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), t. LIV, p. 266).

OXALATE BASIQUE DE BISMUSTH

Il résulte de l'action de l'eau en excès sur l'oxalate neutre, Heintz, ayant trouvé à l'analyse 73 pour 100 d'acide, lui attribue la formule complexe

$$2[(C^4O^8)^2Bi^2O^2] + 3H^2O^2.$$

MM. Souchay et Lenssens, en faisant bouillir avec de l'eau l'oxalate neutre récemment précipité, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide, ont obtenu un corps dont ils représentent la composition par la formule

$$2(C^4O^8)Bi^2O^2 + 2H^2O^2.$$

L'oxalate basique de bismuth est une poudre blanche très fine, insoluble dans l'eau ainsi que dans l'acide nitrique froid et faible. Il se dissout en petite quantité dans l'acide nitrique concentré; il est très soluble dans l'acide chlorhydrique. Chauffé entre + 200 degrés et + 240 degrés, il se décompose avec dégagement d'acide carbonique.

OXALATE DOUBLE DE BISMUTH ET D'AMMONIUM

$$(C^4O^8)^3Bi(AzH^4)^3, 6[(C^4O^8)(AzH^4)^2] + 12H^2O^2.$$

On le prépare en ajoutant une solution chaude et saturée d'oxalate de bismuth dans une solution d'oxalate d'ammoniaque. Le sel cristallise par le refroidissement en petits cristaux prismatiques.

Il se dissout dans l'eau chaude pure, mais la solution se trouble presque aussitôt en déposant un précipité d'oxalate de bismuth (Souchay et Lenssen, *loc. cit.*).

OXALATES DOUBLES DE BISMUTH ET DE POTASSIUM

1° En versant une solution chaude et saturée d'oxalate de bismuth dans une solution d'oxalate de potasse, on obtient le composé

$$(C^4O^8)^3BiK^3, 2[(C^4O^8)K^2] + 12H^2O^2$$

qui a les mêmes propriétés que le précédent.

2° Les eaux mères laissent déposer un autre sel double dont la composition est représentée par la formule

$$(C^4O^8)^3BiK^3, 4[(C^4O^8)K^2] + 12H^2O^2$$

(Souchay et Lenssen, *loc. cit.*).

ACÉTATE DE BISMUTH

Pour le préparer, on mêle une dissolution d'acétate de potasse concentrée et chaude avec une dissolution également chaude et concentrée d'azotate de bismuth. L'acétate cristallise pendant le refroidissement en paillettes qui ressemblent à l'acide borique.

L'oxyde de bismuth se dissout dans l'acide acétique concentré, mais le sel formé reste acide et ne peut cristalliser.

L'acide acétique empêche la précipitation de l'azotate de bismuth par l'eau.

FORMIATE DE BISMUTH

Ce sel peu connu est soluble dans l'eau et cristallisable.

TARTRATE DE BISMUTH

$$(C^8H^4O^{12})^2Bi^2 + 6H^2O^2.$$

Préparation. — 1° Pour le préparer, on ajoute une solution chaude et concentrée de quatre parties d'acide tartrique à une solution chaude et moyennement concentrée de cinq parties d'oxyde de bismuth dans l'acide nitrique. Par le refroidissement, il se dépose des croûtes blanches et dures qu'on lave avec une solution étendue d'acide tartrique additionné d'un peu d'acide nitrique.

2° Suivant M. Schneider (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXXVIII, p. 45), le tartrate de bismuth se précipite lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à la solution du chlorure ou du sulfate de bismuth.

Propriétés. — Le tartrate de bismuth est cristallisé en petits grains transparents. A 100 degrés, il perd cinq équivalents d'eau, le sixième ne se dégage que vers 160 degrés.

L'eau pure le décompose partiellement. Les acides l'attaquent avec formation de sels basiques qui se précipitent. Le sel délayé dans six à huit grammes d'eau et additionné peu à peu de potasse donne un dépôt blanc qui se dissout dès que la liqueur a repris une réaction neutre; un excès d'eau ne la trouble pas.

TARTRATES DOUBLES DE BISMUTH ET DE POTASSE

1° Lorsqu'on fait digérer de la crème de tartre avec de l'eau et un excès d'oxyde de bismuth hydraté et qu'après avoir filtré la liqueur on la concentre

fortement, elle laisse déposer une poudre cristalline blanche qui à 100 degrés répond à la formule

$$(C^8H^2O^{12})BiK.$$

2° L'eau pure en excès dédouble le sel précédent; il se précipite un sel basique insoluble qui desséché à 100 degrés a pour formule

$$(C^8H^4O^{12})(BiO^2)K + (C^8H^4O^{12})(BiO^2)^2.$$

3° Le même desséché à 200 degrés correspond à la nouvelle formule

$$(C^8H^2O^{12})BiK + (C^8H^2O^{12})(BiO^2)Bi$$

(Kuno Frisch, Sur la basite de l'acide tartrique, *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 279).

CITRATES DE BISMUTH

1° Pour préparer le citrate neutre

$$C^{12}H^5BiO^{14},$$

on fait bouillir l'azotate de bismuth en poudre avec une dissolution d'acide citrique. Pour un gramme de bismuth, on emploie un gramme d'acide citrique.

Le précipité se dissout d'abord; mais, par une ébullition prolongée, le citrate neutre se dépose sous forme de grains blancs, qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution étendue d'acide citrique et qu'on lave à l'eau froide.

2° Pour préparer le citrate basique

$$C^{12}H^5BiO^{14}, 4BiO^3 + 6H^2O^2,$$

on dissout le citrate neutre dans l'ammoniaque, puis on chauffe le citrate ammoniacal ainsi obtenu (A. Cavazzi, *Gazetta chimica italiana*, t. XIV, p. 289).

SUCCINATE DE BISMUTH.

On l'obtient en faisant digérer de l'oxyde de bismuth hydraté avec de l'acide succinique.

Suivant Berzelius, il est soluble dans l'eau, forme des cristaux lamelleux, et n'est pas précipité par les alcalis.

LACTATES DE BISMUTH

1° On obtient le composé

$$(C^6H^5O^6)^4(BiO^2)Bi$$

dans différentes circonstances que voici :

a — On dissout dans un grand excès d'acide lactique l'oxyde de bismuth hydraté ou le carbonate de ce métal récemment précipité. La solution, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, laisse déposer de petites aiguilles microscopiques qu'on lave à l'alcool, puis à l'éther.

b — On mélange de l'acide nitrique saturé d'oxyde de bismuth avec une solution concentrée de lactate de soude, en ayant soin de ne pas ajouter un grand excés de ce dernier.

Si les solutions sont très concentrées, il se précipite une bouillie cristalline d'azotate de soude et de lactate de bismuth. On la dissout dans un très peu d'eau; si l'on a bien opéré, la solution se fait sans que la liqueur se trouble.

Dans le cas contraire, il y aurait excès d'azotate de bismuth. Le lactate se sépare par le repos en croûtes cristallines. On obtient une nouvelle portion de lactate de bismuth en additionnant les eaux mères d'alcool et en abandonnant le tout pendant quelques jours. (Engelhardt, *Annalen der Chemie und Pharmacie*).

c — On précipite le sulfate de bismuth par l'azotate de baryte : le précipité est composé d'un mélange des deux sels que l'on ne peut séparer.

2° On obtient le sel

$$(C^6H^5O^6)BiO^2$$

en faisant agir un excès d'eau bouillante sur le précédent, on l'obtient encore en traitant, à l'ébullition, l'azotate de bismuth par le lactate de soude, ou encore en versant goutte à goutte la solution d'azotate de bismuth dans la solution moyennement étendue de lactate de soude, de manière à laisser celui-ci en excès.

COMBINAISONS ORGANOMÉTALLIQUES DU BISMUTH (1)

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC L'ÉTHYLE

Le bismuth forme avec l'éthyle deux composés importants. Le premier est le *bismuthtriéthyle*, qui se comporte comme un corps saturé, et par conséquent ne montre qu'une très faible tendance à former des combinaisons en s'unissant à d'autres éléments. Le second est le *bismuthéthyle*, qui possède les propriétés des composés non saturés, c'est-à-dire peut se combiner avec deux atomes de chlore, d'iode, et avec un seul atome d'oxgène.

On a encore signalé l'existence d'un composé du sesquibismuthéthyle $(C^2H^5)^3Bi^2$.

(1) Nous avons cru devoir transcrire en notation atomique les formules contenues dans ce chapitre.

BISMUTH TRIÉTHYLE

$(C^2H^5)^3Bi$.

$3C^2H^5$	29,49
Bi.	70,51
	100.00

Préparation. — Pour préparer le bismuthéthyle, on fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'alliage de bismuth et de potassium. Nous avons déjà donné la préparation de cet alliage que l'on doit conserver dans des flacons bien clos. Pour faire agir sur lui l'iodure d'éthyle, on le réduit en poudre, on l'introduit par portions d'une vingtaine de grammes dans des petits matras munis d'un tube à distillation, puis on y ajoute rapidement l'iodure d'éthyle. Au bout de quelques minutes, une réaction très vive se manifeste, la matière s'échauffe considérablement et l'excès d'iodure d'éthyle distille. On verse de l'eau bouillante sur le résidu qui renferme le bismuthtriéthyle non volatil et l'iodure de potassium formé; on bouche rapidement et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'iodure de potassium se soit dissout.

On opère de la même manière snr 10 à 12 petits matras jusqu'à ce qu'on ait obtenu une quantité suffisante de matière. On réunit ensuite, dans un grand ballon rempli d'acide carbonique, le contenu pâteux de tous les matras, et l'on agite la masse avec une grande quantité d'éther qui dissout le bismuthtriéthyle. On décante la solution éthérée ; on y ajoute de l'eau bouillie, et l'on distille l'éther. On le distille ensuite avec de l'eau pure, on l'agite avec de l'acide azotique très étendu pour enlever des traces d'oxyde qui se sont formées, et on le dessèche sur le chlorure de calcium. Dans toutes ces opérations, il faut mettre le plus grand soin à exclure l'air atmosphérique. (Breed, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. VI, p. 106).

Propriétés. — A l'état de pureté, le bismuthtriéthyle est un liquide mobile, incolore, ou coloré en jaune pâle. Sa densité est de 1,82; son odeur est fort désagréable. A l'air, il répand des vapeurs jaunes, épaisses, s'enflamme avec une faible explosion, en formant une vapeur jaune d'oxyde de bismuth. Cette oxydation est surtout rapide et brillante lorsqu'on humecte avec du bismuthtriéthyle du papier à filtre, qu'on expose ensuite à l'air.

Il est tout à fait insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther, très facilement dans l'alcool absolu.

Lorsqu'on le chauffe, il commence à bouillir à 50 degrés ; il se dégage un gaz hydrocarboné, et la cornue se recouvre d'une couche de bismuth. Si l'on continue à chauffer, le thermomètre s'élève peu à peu à 160 degrés, et tout à coup l'appareil est brisé avec explosion.

Il brûle dans le chlore avec formation de charbon, il brûle de même au contact du brome.

Si l'on mélange des solutions alcooliques de brome et de bismuthtriéthyle, il se forme peu à peu du bibromure de bismuth qui se précipite : la liqueur filtrée

traitée par l'hydrogène sulfuré donne un dépôt de sulfobismuthate de bismuthtriéthyle.

En ajoutant de l'iode à une solution alcoolique de bismuthtriéthyle, la liqueur s'échauffe et il se produit un précipité jaune ou rouge, suivant la concentration; si l'on filtre et si l'on place le liquide filtré sur un bain-marie chauffé à + 40°, il s'en sépare une petite quantité d'une huile rouge dense; la liqueur décantée de ce produit dépose, par le refroidissement, de grandes quantités d'aiguilles rouges, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La composition de ces aiguilles est représentée par la formule $(C^2H^5)Bi^3I^3$. M. Dunhaupt (*Journal für praktische Chemie*, t. LXI, p. 399) pense que c'est une combinaison d'iodure de bismuth BiI^3 avec l'iodure de sesquibismuthéthyle $(C^2H^5)^3Bi^2I^2$. La liqueur qui a laissé déposer cette combinaison renferme de l'iodure d'éthyle.

L'acide azotique fumant décompose le bismuthtriéthyle avec dégagement de lumière et explosion.

L'acide azotique très étendu le dissout peu à peu; il se dégage du bioxyde d'azote; au bout de quelque temps, la liqueur se remplit de petites aiguilles qui se décomposent lorsqu'on veut les dessécher.

Si l'on verse la solution azotique de bismuthtriéthyle dans une solution alcoolique de bichlorure de mercure, il se forme un précipité de calomel. Mais si l'on verse une solution alcoolique faible et chaude de bichlorure de mercure dans une solution alcoolique faible de bismuthtriéthyle additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il ne se produit aucun précicipité : toutefois, au bout de quelque temps il se forme un précipité volumineux qui se redissout si l'on chauffe la liqueur. Il s'est formé un mélange de chlorure de mercure éthyle et de chlorure de bismuthéthyle; la réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$2HgCl^2 + (C^2H^5)^3Bi = 2(C^2H^5HgCl) + C^2H^5BiCl^2.$$

Si l'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution de bismuthtriéthyle, il se produit de l'argent métallique; si l'on évapore le mélange même à une très douce chaleur, on obtient un dépôt de sous-azotate de bismuth.

La solution alcoolique de bismuthtriéthyle, bouillie avec de la fleur de soufre, donne naissance à du sulfure d'éthyle avec dépôt noir de sulfure de bismuth.

La solution éthérée du même composé, traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit au bout de quelques semaines un dépôt de cristaux brillants de sulfure de bismuth.

La solution alcoolique, traitée également par l'hydrogène suifuré, donne lieu à une toute autre réaction; il se forme un précipité jaune brunissant rapidement et qui possède une odeur désagréable : c'est du sulfobismuthate de bismuthtriéthyle.

$$(C^2H^5)^3BiS, Bi^2S^3.$$

Ce même corps se forme, ainsi que nous l'avons déjà vu, lorsqu'on traite par

l'hydrogène sulfuré la liqueur aqueuse provenant de l'oxydation du bismuth placé sous l'eau, ou encore la liqueur alcoolique provenant de l'action du brome sur le bismuthtriéthyle.

BISMUTHÉTHYLE

C^2H^5Bi.

Ce corps n'a pas été isolé; mais on en connaît plusieurs combinaisons : il se produit à l'état de chlorure de bismuthéthyle lorsqu'on fait agir le bichlorure de mercure sur le bismuthtriéthyle en solution alcoolique. C'est lui qui, transformé en iodure, sert de point de départ pour préparer toutes les autres combinaisons du bismuthéthyle.

COMBINAISONS DU BISMUTHÉTHYLE

CHLORURE DE BISMUTHÉTHYLE

$C^2H^5BiCl^2$.

Pour préparer ce corps, on verse, ainsi que nons l'avons déjà dit, une solution alcoolique faible et chaude de bichlorure de mercure, dans une solution alcoolique faible de bismuthtriéthyle additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps, il se produit un précipité volumineux de chlorure de mercure éthyle et le chlorure de bismuthéthyle reste en solution.

On concentre la solution alcoolique au bain-marie; le chlorure de mercure se dépose le premier : on continue la concentration; le chlorure de bismuthéthyle se sépare sous forme de petits cristaux blancs. Traité par l'eau, ils se décomposent en partie et laissent une poudre blanche.

IODURE DE BISMUTHÉTHYLE

$C^2H^5BiI^2$.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium à une solution de chlorure de bismuthéthyle, il se forme de l'iodure de bismuthéthyle qui se dépose en magnifiques paillettes hexagonales. Ce composé est à peine soluble dans l'eau et dans l'éther; il est soluble dans l'alcool.

OXYDE DE BISMUTHÉTHYLE

C^2H^5BiO.

On le prépare en traitant par la potasse une solution d'iodure de bismuthéthyle : il se forme un précipité jaunâtre soluble dans un très petit excès de potasse.

L'oxyde de bismuthéthyle, lavé rapidement à l'alcool absolu et desséché dans le vide, se présente sous la forme d'une poudre amorphe qui prend feu dès

qu'elle est au contact de l'air : il se forme pendant la combustion une épaisse fumée jaune d'oxyde de bismuth.

SULFURE DE BISMUTHÉTHYLE

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'iodure de bismuthéthyle, on obtient une poudre brunâtre douée d'une odeur fétide. Ce corps est très instable ; desséché, même dans le vide, il se décompose et laisse comme résidu du sulfure de bismuth.

SULFATE DE BISMUTHÉTHYLE

C'est un sel également très instable, que l'on obtient en solution lorsqu'on traite, par une quantité exacte de sulfate d'argent, une solution d'iodure de bismuthéthyle dans l'alcool faible.

La solution de bismuthéthyle régénère l'iodure de bismuthéthyle lorsqu'on y ajoute de l'iodure de potassium. Concentrée au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, elle se décompose en laissant déposer du sous-sulfate de bismuth.

AZOTATE DE BISMUTHÉTHYLE

$$C^2H^5Bi(AzO^3)^2 = C^4H^5BiO, Az^2O^5.$$

On l'obtient en mélangeant exactement en proportions théoriques des solutions alcooliques d'azotate d'argent et d'iodure de bismuthéthyle. On filtre et on abandonne la liqueur dans le vide sec ; il se produit ainsi un sirop épais qui se transforme peu à peu en une masse cristalline radiée, douée d'une saveur métallique et d'une odeur de beurre rance.

L'azotate de bismuthéthyle récemment préparé se dissout entièrement dans l'eau, mais après quelque temps il laisse une poudre blanche insoluble. La dissolution aqueuse chauffée au bain-marie donne un précipité de sous-azotate de bismuth.

Desséché, il se décompose avec ignition, dès qu'on le soumet à l'action d'une douce chaleur (Dunhaupt, *Journal für praktische Chemie*, t. LXI, p. 399. 1854).

COMBINAISONS DU TRIIODURE DE BISMUTH

AVEC LES BASES ORGANIQUES

Le triiodure de bismuth peut former avec les bases organiques des produits d'addition ; les combinaisons ainsi obtenues sont assez nombreuses, elles ont été parfaitement étudiées par M. Kraut (Liebig's, *Annalen der Chemie*, t. CCX, p. 310. 1881).

Nous nous contenterons de signaler brièvement les plus importantes, renvoyant au mémoire original les lecteurs qui désireraient de plus amples détails.

MÉTHYLAMINES IODOBISMUTHIQUES

1° Pour préparer le composé

$$5(CH^3 Az H^3 I), 3(Bi I^3)$$

on verse goutte à goutte une solution de bismuth dans une solution iodhydrique de méthylamine, de telle sorte qu'il y ait en présence 26 molécules de base organique, contre 10 atomes de bismuth.

Il se forme un abondant précipité rouge cinabre qui, examiné au microscope, paraît formé de petits cristaux. On peut le faire recristalliser en le reprenant par l'alcool chaud; on a alors des cristaux couleur pourpre.

2° On obtient le composé

$$3(CH^3 Az H^3 I), 2(Bi I^3)$$

en versant d'un seul coup la solution de bismuth dans la solution iodhydrique de méthylamine, de telle sorte qu'il y ait en présence 4,5 molécules de méthylamine contre 10 atomes de bismuth.

Au bout de deux jours environ, il se forme un précipité de cristaux relativement assez volumineux.

DIMÉTHYLAMINES IODOBISMUTHIQUES

En faisant agir une solution d'iodure de bismuth sur une solution iodhydrique de diméthylamine, on peut obtenir suivant les proportions employées les trois composés suivants :

$$5[(CH^3)^2 Az H^2 I], 3(Bi I^3)$$
$$3[(CH^3)^2 Az H^2 I], 2(Bi I^3)$$
$$4[(CH^3)^2 Az H^2 I], 3(Bi I^3)$$

Ce sont des précipités rouge cinabre.

TRIMÉTHYLAMINES IODOBISMUTHIQUES

En employant la solution iodhydrique de triméthylamine, on peut obtenir les deux combinaisons

$$3[(CH^3)^3 Az HI], 2(Bi I^3)$$
$$5[(CH^3)^3 Az HI], 3(Bi I^3).$$

La première est formée d'aiguilles hexagonales brillantes de 120°, souvent groupées ensemble. Leur couleur est d'un rouge carmin se rapprochant un peu du rouge cinabre.

TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM IODOBISMUTHIQUE

$3[(CH^3)^4AzI], 2(BiI^3)$.

On obtient ce composé dans les mêmes conditions que les précédents. C'est un précipité amorphe qui, sous un fort grossissement, paraît formé de grains d'un rouge cinabre un peu orangé.

TRIÉTHYLAMINE IODOBISMUTHIQUE

Elle se présente sous la forme de cristaux écarlates, presque tous défectueux, appartenant au système triclinique.

DIÉTHYGLYCOCOLLE ÉTHYLIQUE IODOBISMUTIQUE

$3[(C^2H^5)^2AzHI-CH^2-CO-OC^2H^5], 2(BiI^3)$.

On prépare ce corps en faisant réagir de l'iodure double de bismuth et de potassium sur une solution iodhydrique de diéthylglycocolle éthylique.

Il est formé de petits cristaux qui, examinés au microscope, se présentent presque tous comme de fines aiguilles obliques, parmi lesquelles on en aperçoit quelques-unes dont les facettes sont rectangulaires.

TRIÉTHYLGLYCOROLLES IODOBISMUTHIQUES

On en a préparé deux.

1° Le premier répond à la formule

$$3[(C^2H^5)^3AzI-CH^2-CO-OH], 2[BiI^3];$$

il est formé de petites tables rectangulaires d'un rouge orangé.

2° Le second, dont la composition est représentée par la formule

$$3[(C^2A^5)^3AzI-CH^2-CO-OH], 2(BiI^3);$$

c'est un précipité composé de fines aiguilles fort brillantes, de couleur orangée, et dont la forme cristalline est inconnue.

TRIMÉTHYLGLYCOCOLLE IODOBISMUTHIQUE

On a préparé un certain nombre de ces composés de compositions diverses ; ils se présentent en général sous la forme d'aiguilles très fines d'un rouge orangé.

PIPÉRIDINE IODOBISMUTHIQUE

$3(C^5H^{10}AzH^2I), 2(BiI^3)$.

Lorsqu'on verse une solution d'iodure double de bismuth et de potassium dans une solution iodhydrique de pipéridine, on obtient un volumineux pré-

cipité brun qui correspond à la formule ci-dessus. Ce précipité, repris par l'alcool chaud, donne après refroidissement des petites feuilles cristallines douées de l'éclat métallique qui, broyées, forment une poudre rouge cinabre.

ESSIGPIPÉRIDINE IODOBISMUTHIQUE

$C^5H^{10}AzHI\text{-}CH^3\text{-}CO\text{-}OH, BiI^3.$

On obtient ce composé en traitant une solution d'essigpiperidine par l'iodure double de bismuth et de potassium.

C'est un précipité moitié pulvérulent, moitié visqueux. Repris par l'alcool chaud, il donne par le refroidissement des cristaux d'un rouge carmin.

ANILINE IODOBISMUTHIQUE

$C^6H^5AzH^3I, BiI^3.$

Lorsqu'on traite à froid une solution iodhydrique d'aniline par l'iodure double de bismuth et de potassium, on obtient un précipité brun foncé d'aniline iodobismuthique.

Ce corps se dissout sans décomposition dans l'alcool absolu, mais si l'alcool contient la plus petite trace d'eau, il se forme un précipité d'oxyiodure de bismuth. La solution alcoolique évaporée abandonne des cristaux dont la poudre est d'un rouge carmin.

TOLUIDINES IODOBISMUTHIQUES

On a préparé la méta et la para correspondant à la formule

$C^6H^4\text{-}CH^3AzH^3I, Bi, I^3.$

On obtient ces composés dans les mêmes conditions que l'aniline iodobismuthique.

Le premier fournit des cristaux bruns dont la poussière est rouge carmin.

Le second se présente sous la forme de feuilles très brillantes d'un rouge carmin vif.

DIMÉTHYLANILINES IODOBISMUTHIQUES

Lorsqu'on fait réagir une solution de bismuth sur une solution iodhydrique de diméthylaniline, on obtient, suivant les proportions employées et les circonstances dans lesquelles on opère, les cinq composés suivants :

$$[C^6H^5-(CH^3)^2-AzHI], (BiI^3)$$
$$2[C^6H^5-(CH^3)^2-AzHI], 2(BiI^3)$$
$$3[C^6H^6-(CH^3)^2-AzHI], 2(BiI^3)$$
$$4[C^6H^5-(CH^3)^2-AzHI], 3(BiI^3)$$
$$6[C^6H^5-(CH^3)^2-AzHI], 5(BiI^3).$$

Tous ces composés se présentent sous la forme de précipités cristallins peu solubles.

Ceux qui contiennent davantage de bismuth ont une couleur pourpre, ceux qui au contraire renferment davantage de base organique ont une teinte rouge cinabre.

CARACTÈRES ET DOSAGE DU BISMUTH

ET DE SES COMPOSÉS

CARACTÈRES DES SELS DE BISMUTH

Les sels de bismuth sont fixes, décomposés pour la plupart au rouge. Ils sont incolores lorsque l'acide n'est pas coloré.

Les sels solubles neutres rougissent le tournesol et sont décomposés par un excès d'eau; il se forme alors un sel basique insoluble avec mise en liberté d'acide. Les acides sulfurique et chlorhydrique empêchent cette décomposition, mais l'acide tartrique ne l'empêche pas, ce qui les distingue facilement des sels d'antimoine.

Ils présentent les caractères suivants :

Potasse. — Précipité blanc d'oxyde hydraté insoluble dans un excès de réactif et dans l'acide tartrique. A l'ébullition, le précipité perd son eau, il devient jaune et cristallin.

Soude. — Même réaction.

Ammoniaque. — Même réaction.

Carbonates de soude ou de potasse. — Précipité blanc volumineux de carbonate basique de bismuth insoluble dans un excès de réactif ainsi que dans le cyanure de potassium. La réaction est favorisée par la chaleur.

Carbonate d'ammoniaque. — Même réaction.

Carbonate de baryum. — Décomposition complète à froid avec précipitation de carbonate de bismuth.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de bismuth insoluble dans l'acide azotique étendu.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Ferricyanure de potassium. — Précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Chromate de potasse. — Précipité jaune insoluble dans l'eau et dans la potasse.

Bichromate de potasse. — Précipité jaune, facilement soluble dans l'acide azotique étendu, insoluble dans la potasse, ce qui le distingue du précipité fourni par les sels de plomb.

Iodure de potassium. — Précipité brun marron soluble dans un excès de réactif en un liquide brun.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir insoluble dans les acides étendus, dans les alcalis, les sulfures alcalins, le cyanure de potassium. L'acide azotique bouillant le décompose facilement et le dissout.

Les dissolutions des sels de bismuth, qui renferment un grand excès d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique, ne sont précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'après avoir été étendues d'eau.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Même réaction.

Infusion de noix de galle. — Précipité jaune orange.

Zinc métallique, cadmium, cuivre, fer, étain. — Dépôt noir de bismuth métallique.

Si l'on ajoute à une dissolution d'un sel de bismuth un excès d'une solution de protochlorure d'étain dans une lessive de potasse ou de soude, il se forme un précipité noir d'oxyde de bismuth. Cette réaction est *caractéristique* et *très sensible.*

Les sels de bismuth ne précipitent pas par l'addition d'acide sulfurique ; mais si l'on évapore à siccité au bain-marie, il reste une masse saline blanche, soluble en un liquide limpide dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, ce qui les distingue des sels de plomb.

Au chalumeau, les sels de bismuth, mêlés à la soude ou au cyanure de potassium et chauffés dans la flamme de réduction, donnent des grains de bismuth cassants, qui éclatent sous le choc du marteau ; en même temps, le charbon se couvre d'un léger enduit d'oxyde, orangé quand, il est chaud, jaune quand il est froid.

L'enduit métallique obtenu dans la flamme de réduction sur la capsule froide est noir avec une efflorescence brune.

Les sels de bismuth chauffés sur le charbon avec un mélange d'iodure de potassium et de soufre donnent un enduit écarlate d'iodure de bismuth caractéristique (Kobell, *Leitschrifts für analytischen Chemie*).

DOSAGE DU BISMUTH (1)

Presque tous les composés du bismuth étant insolubles, on doit, pour le dosage de ce métal, les ramener à l'état d'azotate, en les attaquant par l'acide nitrique.

Dans le cas d'un alliage de bismuth, ce procédé est fort avantageux, puisqu'on sépare immédiatement, à l'état de précipité, l'antimoine et l'étain qui entrent habituellement dans la composition de ces alliages.

On peut doser le bismuth à l'état *d'oxyde, d'oxychlorure, de chromate, de sulfure, d'arséniate, de phosphate, d'iodate de bismuth,* ou encore à l'état *bismuth métallique.*

(1) Nous avons emprunté une partie des documents suivants au traité d'analyse de MM. Fresenius et Forthomme.

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT D'OXYDE

On peut procéder de différentes manières :

1° *Par précipitation à l'état de carbonate.* — Cette précipitation ne doit être faite que pour les composés qui se dissolvent dans l'acide nitrique et dont la solution ne renferme ni chlorures ni sulfates, autrement on aurait un précipité d'oxychlorure ou un précipité de sulfate basique de bismuth qui rendrait le dosage inexat.

Voici le procédé opératoire recommandé. Si la solution est trop concentrée, on l'étend d'eau sans se préoccuper du trouble qui peut se produire, on y verse du carbonate d'ammoniaque en évitant d'en mettre un trop grand excès, on chauffe assez longtemps à une température voisine de l'ébullition.

On recueille le précipité sur un filtre, on lave et on sèche. On détache le précipité avec soin, on le met sur un verre de montre et on fait brûler dans un creuset en porcelaine pesé le papier du filtre débarrassé autant que possible du précipité. Après refroidissement, on humecte les cendres avec un peu d'acide azotique, on laisse évaporer, on chauffe légèrement au rouge; une fois le creuset froid, on ajoute tout le carbonate de bismuth dans le creuset, et l'on chauffe modérément au rouge jusqu'a ce qu'il soit changé en oxyde.

Quand on a soin de suivre scrupuleusement toutes ces prescriptions, on obtient de bons résultats qui sont cependant en général un peu trop faibles, parce que le carbonate de bismuth n'est pas complètement insoluble dans le carbonate d'ammoniaque.

2° *Par calcination.* — On peut doser ainsi facilement le bismuth du carbonate et de l'azotate de ce métal. Il suffit de les calciner dans un creuset en porcelaine jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. Le résidu est de l'oxyde de bismuth pur.

Si l'on a des combinaisons renfermant des acides organiques, on les décompose dans un creuset de platine ou de porcelaine; on chauffe d'abord lentement, puis peu à peu on élève la température au rouge vif : le résidu renfermant habituellement du sous-oxyde, on le fait passer à l'état de protoxyde, en le chauffant au rouge avec de l'oxyde de mercure très pur.

3° *Par évaporation.* — Suivant M. Lœwe (*Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 344. 1858), pour doser le bismuth contenu dans une solution azotique, on évapore cette solution au bain-marie dans une capsule en porcelaine jusqu'à ce que le sel neutre devienne sirupeux; on ajoute de l'eau, il se forme une croûte blanche que l'on détache avec une baguette de verre; on évapore de nouveau au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, on étend d'eau et on recommence trois ou quatre fois la même série d'opérations. Lorsque la masse desséchée sur le bain-marie ne répand plus du tout l'odeur de l'acide azotique, on verse sur le contenu refroidi de la capsule une dissolution froide d'une partie d'azotate d'ammoniaque, on dessèche, on calcine et on pèse. Les résultats obtenus sont très satisfaisants.

4° *Par précipitation à l'état de sulfure.* — On peut traiter de cette manière tous les sels de bismuth.

On étend la solution de la matière avec de l'eau contenant un peu d'acide acétique pour éviter la formation d'un sel basique, puis on fait passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux.

Lorsque la précipitation à l'état de sulfure est complète, ce dont on s'assure d'ailleurs en versant un peu de solution d'hydrogène sulfuré dans la liqueur éclaircie, on filtre rapidement, on lave le précipité avec de l'eau sulfurée, puis on le traite par de l'acide azotique de concentration moyenne et en chauffant à une douce chaleur jusqu'à décomposition complète.

On étend la solution avec de l'eau additionnée d'acide acétique ou azotique, on filtre pour séparer le soufre mis en liberté, on lave le filtre avec soin en se servant toujours d'eau acidulée, puis on précipite par le carbonate d'ammoniaque et on opère comme dans le premier cas.

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT D'OXYCHLORURE

On peut, suivant M. Rose (*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CX, p. 425), doser très exactement le bismuth à l'état d'oxychlorure $2BiO^3, BiCl^3$. Ce corps est en effet complètement insoluble dans l'eau et même dans l'acide chlorhydrique étendu, ainsi qu'on peut s'en assurer en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur filtrée ; celle-ci n'y produit pas la plus petite coloration.

Voici comment on doit opérer :

On commence par neutraliser avec de la soude ou de l'ammoniaque la trop grande quantité d'acide libre que renfermerait la solution ; on ajoute (à moins qu'il y en ait déjà) de l'acide chlorhydrique, une quantité suffisante de chlorhydrate d'ammoniaque, puis une assez grande quantité d'eau. Après avoir laissé déposer assez longtemps, on ajoute à la liqueur claire une nouvelle quantité d'eau ; si la liqueur ne se trouble pas par cette nouvelle addition, c'est que la précipitation est complète.

On recueille le précipité d'oxychlorure sur un filtre, on le lave, on le sèche à 100 degrés et on le pèse.

Si la liqueur à essayer était trop étendue, il faudrait la concentrer en l'évaporant doucement avant l'addition d'acide chlorhydrique, car celui-ci pourrait, en se volatilisant, entraîner un peu de chlorure de bismuth.

Lorsque la liqueur contient de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique, le précipité d'oxychlorure renferme toujours un peu de sulfate ou de phosphate de bismuth ; en le pesant directement, on aurait donc un résultat erroné : il faut, dans ce cas, réduire le précipité en le fondant avec du cyanure de potassium et peser le régule de bismuth obtenu.

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT DE CHROMATE

Le chromate de bismuth $BiO^3, 2CrO^3$ que l'on obtient en mélangeant une dissolution aussi neutre que possible d'azotate de bismuth, avec un léger excès de

bichromate de potasse, peut suivant M. Lœwe (*Journal für praktische Chemie*, t. LXVII, p. 291 et 464) servir à doser le bismuth. Il se dépose en effet très facilement, il est insoluble dans l'eau, même en présence d'un peu d'acide chromique libre. Il peut être séché de 100 degrés à 112 degrés sans subir d'altération.

Dans la pratique, on opère de la façon suivante. Si la solution contient un excès d'acide azotique, on l'en débarrasse par évaporation au bain-marie. La solution neutre est versée dans une dissolution chaude de bichromate de potasse faite dans une capsule en porcelaine; on remue en faisant le mélange et on a soin que le chromate alcalin soit en léger excès. On lave le vase dans lequel était la solution de bismuth, avec de l'eau contenant un peu d'acide azotique et on ajoute l'eau de lavage au contenu de la capsule.

Le précipité doit être dense et jaune orangé dans toute sa masse; s'il était jaune d'œuf et floconneux, cela indiquerait qu'il n'y a pas assez de sel de chrome. Lorsque le précipité a l'aspect voulu, on le fait bouillir pendant dix minutes en remuant constamment, on le lave d'abord par décantation, en faisant bouillir plusieurs fois avec de l'eau qu'on renouvelle, puis on sépare par filtration, on lave sur le filtre avec de l'eau bouillante, on sèche à environ 120 degrés et on pèse. Les résultats obtenus sont très satisfaisants.

On a proposé de doser volumétriquement le bismuth à l'aide d'une solution titrée de bichromate ou de chromate acide de potasse. Comme indicateur de la fin, on emploie l'azotate d'argent qu'on ajoute à une partie prélevée de l'essai.

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT DE SULFURE

On précipite le bismuth à l'état de sulfure, en procédant ainsi qu'on l'a dit plus haut, page 104 : si, par suite de quelques circonstances, le précipité contient du soufre, on l'élimine de la façon suivante :

On étale le filtre sur une lame de verre, à l'aide d'une pissette on chasse le précipité dans une capsule en porcelaine et on le chauffe quelque temps avec une dissolution assez concentrée de sulfate de soude. On sèche un peu le filtre sur la lame de verre, on le replace dans l'entonnoir, on y verse la partie liquide de la capsule qui surnage le précipité : on renouvelle le traitement par le sulfate de soude, puis on verse le tout sur le filtre.

Lorsque la quantité de soufre mêlée au sulfure est peu considérable, on lave le précipité à l'eau, on le dessèche avec précaution, puis on le traite plusieurs fois par du sulfure de carbone, jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide qui passe, placées sur une lame de verre, s'évaporent sans résidu.

Le précipité de sulfure doit être séché à 100 degrés avec précaution et ne pas dépasser cette température pour éviter des pertes par évaporation. Au commencement, le filtre et le précipité diminuent de poids parce que l'eau se vaporise, et plus tard le poids augmente parce que le sulfure absorbe de l'oxygène. On doit peser de demi-heure en demi-heure et prendre pour résultat le poids le plus faible. Voici quelques exemples à l'appui de ce qui précède :

I. $0^{gr},4558$ de sulfure de bismuth, préparé par voie humide, furent placés dans un verre de montre sous le siccateur et abandonnés à la température ordinaire.

Au bout de trois heures, le poids était de	$0^{gr},4270$
Au bout de six heures, le poids était de	$0^{gr},4258$
Au bout de deux jours, il n'avait pas changé.	

II. $0^{gr},3602$ de sulfure desséché furent exposés à une température de 100 degrés.

Après dix minutes, le poids était de	$0^{gr},3596$
Une demi-heure après, le poids était de.	$0^{gr},3599$
Une demi-heure après, le poids était de	$0^{gr},3603$
Au bout de deux heures, le poids était de	$0^{gr},3626$

III. $0^{gr},5081$ de sulfure de bismuth desséché sous le siccateur furent chauffés dans une petite nacelle au milieu d'un courant d'acide carbonique.

Après une première chauffe à une température voisine du rouge faible, le poids était de.	$0^{gr},5002$
Après une seconde chauffe, le poids était de.	$0^{gr},4992$

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT D'ARSÉNIATE

Suivant M. Salkowski (*Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 129), le bismuth est entièrement précipité de ses solutions par l'acide arsenique ou par l'arséniate de soude.

Le précipité formé, desséché à 120 degrés, a exactement pour formule $BiO^3AsO^5 + HO$. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, mais cette solution est complètement précipitée par l'eau.

Voici le procédé opératoire proposé :

On précipite, avec un excès suffisant d'acide arsenique, la solution d'azotate de bismuth acidulée avec de l'acide azotique, mais ne contenant pas d'autre acide libre : on agite avec une baguette en verre, en ayant soin de ne pas toucher les parois du vase (sans quoi il se fait un dépôt cristallin sur les points frottés), on laisse reposer quelques heures sans chauffer, on rassemble le précipité lourd sur un filtre séché à 120 degrés et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage commence à offrir un léger trouble. On pèse après la dessiccation à 120 degrés. On ne calcine pas le précipité au rouge, parce que, même en ajoutant de l'azotate d'ammoniaque, le charbon du filtre produit une réduction.

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT DE PHOSPHATE

Pour doser le bismuth, M. Pattison Muir (*Chemical News*, t. XXXVI, p. 211) précipite ce métal en solution nitrique par un excès de phosphate de soude d'un titre connu, puis il détermine cet excès à l'aide d'une solution titrée d'argent.

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT D'IODATE

D'après MM. Buisson et Ferray, on peut doser le bismuth du sous-nitrate à l'état d'iodate $BiO^3, 3IO^5$, qui est insoluble dans l'eau et dans les acides.

Pour faire l'essai du sous-nitrate de bismuth, on dissout 0g,5 de ce corps dans quelques gouttes d'acide azotique, on étend d'eau, on sature par le carbonate de soude et on redissout le précipité dans un excès d'acide acétique (1).

La solution filtrée est alors additionnée de 25cc de solution titrée d'acide iodique; après quelques instants de repos, on filtre et l'on détermine le titre de l'acide iodique dans une quantité aliquote de la liqueur filtrée; la différence de titre indique la proportion d'acide iodique qu'a précipitée le bismuth. La solution d'acide iodique s'obtient en dissolvant 30 grammes d'acide cristallisé dans un litre d'eau. Son titrage a lieu en ajoutant à la solution de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique, et en déterminant par l'hyposulfite de soude la quantité d'iode mise en liberté.

Les réactifs employés doivent être exempts de chlorures. Si le composé analysé renferme du plomb ou de la baryte, il faut précipiter ces corps à l'état de sulfates; l'étain et l'antimoine se séparent sous forme d'oxydes par l'action de l'acide nitrique (Buisson et Ferray, *Moniteur scientifique*, (3), t. III, p. 900, oct. 1873).

DOSAGE DU BISMUTH A L'ÉTAT MÉTALLIQUE

On doit d'abord précipiter le bismuth à l'état d'oxyde, de sulfure ou d'oxychlorure, ainsi qu'on l'a expliqué précédemment; la matière est fondue dans un petit creuset en porcelaine avec environ cinq fois son poids de cyanure de potassium ordinaire.

La réduction est complète et la fusion se fait rapidement à une faible température avec l'oxyde et l'oxychlorure; mais avec le sulfure il faut maintenir assez longtemps la matière fondue et à une température bien plus élevée. L'opération est réussie lorsqu'en traitant par l'eau on obtient des grains métalliques. On les lave d'abord rapidement et complètement avec de l'eau, puis avec de l'alcool d'abord hydraté et à la fin concentré, on sèche et on pèse.

Lorsqu'on réduit le sulfure, on reconnaît que l'opération n'est pas complète à ce que le traitement de la masse fondue par l'eau donne avec les grains métalliques une poudre noire (mélange de bismuth et de sulfure de bismuth), il faut de nouveau fondre cette poudre avec du cyanure de potassium.

Pour éviter l'inexactitude qui pourrait provenir de ce que le creuset serait attaqué et que des parcelles de porcelaine se trouveraient mélangées avec le métal, on pèse avant l'expérience le creuset avec un petit filtre desséché; on

(1) Cette dernière opération est nécessaire pour éliminer l'oxychlorure qui est insoluble dans l'acide acétique. Ce composé se rencontre souvent dans le sous-nitrate, mais comme il n'a pas la valeur thérapeutique de ce dernier, on ne doit pas en tenir compte.

rassemble ensuite le bismuth sur ce filtre, on l'y dessèche et on pèse à la fin le creuset avec le filtre plein : l'augmentation de poids donne le poids du bismuth (H. Rose, *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XCI, p. 104, et t. CX, p. 136).

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU BISMUTH

MM. A. Classen et A. von Reis (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XIV, p. 1622) ont appliqué au bismuth la méthode de dosage électrolytique proposée par M. Riche.

On doit, suivant ces chimistes, ajouter au sel à essayer de l'oxalate ou du tartrate de potasse, afin de le faire passer à l'état d'oxalate ou de tartrate double de bismuth et de potassium. La solution est placée dans une capsule de platine peu profonde servant d'électrode négative; l'électrode positive est une large lame de même métal. On fait passer le courant de deux éléments Bunsen. Le bismuth ne se déposant pas sous forme d'une couche bien adhérente, son dosage, quoique précis, occasionne quelques difficultés d'opération.

SÉPARATION DU BISMUTH ET DES AUTRES MÉTAUX

SÉPARATION DU BISMUTH ET DES MÉTAUX QUI NE PRÉCIPITENT PAS PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ

1° Le bismuth en solution acide étant précipité facilement et complètement par l'hydrogène sulfuré, on peut ainsi le séparer des autres métaux qui ne précipitent pas par ce réactif.

La dissolution doit être convenablement étendue d'eau; on y ajoute de l'acide acétique pour qu'elle ne soit pas troublée par ce liquide. Le zinc et le bismuth ne peuvent cependant pas être séparés au moyen de l'acide sulfhydrique lorsqu'on a ajouté une grande quantité d'un acide inorganique à la dissolution.

2° On peut encore précipiter le bismuth à l'état d'oxychlorure qui n'entraîne aucune trace des autres métaux. Toutefois, le fer des sels ferriques ne peut être complètement séparé du bismuth par cette méthode.

3° Plusieurs des métaux indiqués, ne précipitant pas à froid par le carbonate de baryte, peuvent être séparés du bismuth par ce réactif (H. Rose).

SÉPARATION DU BISMUTH ET DE L'ARGENT

1° On chauffe à 70° la solution contenant un excès d'acide azotique; et, en la remuant constamment, on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; il faut éviter un excès d'acide chlorhydrique dans lequel le chlorure d'argent est légèrement soluble. On continue de chauffer

jusqu'à ce que le précipité se dépose complètement, on verse le liquide clair surnageant sur un petit filtre, puis on y fait arriver tout le chlorure qu'on lave avec de l'eau chaude pure.

Le liquide filtré renferme tout le bismuth, tandis que l'argent reste sur le filtre.

2° On peut encore séparer le bismuth de l'argent en le précipitant à l'état de carbonate. Pour cela, on ajoute à la dissolution étendue du carbonate de soude en léger excès, on verse du cyanure de potassium exempt de sulfure, on chauffe un peu pendant quelque temps, on filtre et on lave.

Sur le filtre reste le carbonate de bismuth retenant l'alcali, l'argent se trouve dans la liqueur filtrée.

3° Si l'on a affaire à un alliage de bismuth, d'argent et de plomb, on peut chauffer celui-ci directement dans un courant de chlore, le bismuth se volatilise.

SÉPARATION DU BISMUTH ET DU PLOMB

1° On ajoute à la solution azotique de l'acide sulfurique pur en excès, on évapore jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau dans laquelle le sulfate de bismuth se dissout très bien s'il reste assez d'acide sulfurique libre, et avec un filtre sans plis on sépare le sulfate de plomb insoluble de la liqueur qui contient le bismuth, on précipite ensuite ce dernier corps par l'hydrogène sulfuré.

2° La solution nitrique contenant les deux métaux est réduite par évaporation à un faible volume, puis on ajoute assez d'acide chlorhydrique pour dissoudre tout l'oyde de bismuth : en même temps l'oxyde de plomb se dépose en partie à l'état de chlorure. Si un essai de liquide clair décanté se trouble par l'addition d'une goutte d'eau, il faut ajouter encore de l'acide chlorhydrique, de façon qu'il ne se forme de trouble permanent que par l'addition de plusieurs gouttes d'eau. On reverse les liqueurs troubles dans la masse et on lave les vases avec de l'alcool.

On ajoute alors de l'acide sulfurique étendu, on abandonne quelque temps en agitant, on ajoute de l'alcool de densité 0,8, on remue bien, on laisse déposer, on filtre, on lave le sulfate de plomb d'abord avec de l'alcool additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool pur, et enfin on le calcine et on le pèse.

3° On précipite le bismuth à l'état d'azotate basique, ainsi que cela a été expliqué à propos du dosage du bismuth.

4° On peut aussi précipiter le bismuth à l'état métallique par une bande de plomb pesée ; on étend d'eau, de manière à couvrir cette dernière entièrement, et on abandonne le flacon fermé à lui-même pendant douze heures, puis on détache le bismuth, et on pèse de nouveau la lame de plomb ; la perte de poids fait connaître, par une proportion, la quantité de bismuth mise en liberté ; on peut aussi redissoudre le bismuth dans de l'acide azotique et le précipiter par le carbonate d'ammoniaque (Ullgren).

5° Enfin on peut séparer le plomb du bismuth en se fondant sur la volatilité du chlorure de bismuth ; on précipite les deux métaux à l'état d'oxyde, et on les chauffe dans un courant d'acide chlorhydrique sec.

SÉPARATION DU BISMUTH ET DU MERCURE

1° On précipite le bismuth à l'état de carbonate, ainsi que cela a été expliqué à propos de la séparation du bismuth et de l'argent, page 108.

2° On précipite le bismuth et le mercure à l'état de sulfure ; on lave le précipité par de l'acide azotique tout à fait pur, de concentration moyenne, et en chauffant à l'ébullition ; le sulfure de bismuth se dissout, tandis que le sulfure de mercure reste.

Pour réussir, il faut éviter toute trace de chlore (G. de Rath, *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XCVI, p. 322).

SÉPARATION DU BISMUTH ET DU CUIVRE

1° On verse un excès de carbonate d'ammoniaque dans la solution nitrique de la matière. Le bismuth se précipite à l'état de carbonate, tandis que le carbonate de cuivre est redissous par l'excès de carbonate d'ammoniaque. Toutefois, comme le premier précipité entraîne toujours un peu de cuivre, il est nécessaire, après le lavage, de le redissoudre dans l'acide azotique et de précipiter de nouveau avec le carbonate d'ammoniaque. Il faut quelquefois recommencer cette opération une troisième fois, et laver à l'eau additionnée de carbonate d'ammoniaque.

Dans le liquide filtré on dose le cuivre à l'état de sulfure, après avoir chassé le carbonate d'ammoniaque par la chaleur et avoir acidulé convenablement avec l'acide chlorhydrique. On obtient de cette façon de l'oxyde de bismuth tout à fait exempt de cuivre, mais dans la solution de cuivre il passe un peu de bismuth (H. Rose).

2° On ajoute à la solution un peu de sel ammoniac et on la verse goutte à goutte dans de l'ammoniaque étendue. Le bismuth se précipite à l'état de sel basique, tandis que le cuivre reste dissous sous forme de sel double ammoniacal.

Le précipité de bismuth est lavé avec de l'ammoniaque étendue, dissous dans l'acide azotique étendu et dosé.

3° On précipite le bismuth à l'état d'oxychlorure, ainsi que cela a été expliqué à propos du dosage du bismuth, page 104 ; on filtre et, dans le liquide filtré, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré (H. Rose, *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CX, p. 430).

SÉPARATION DU BISMUTH ET DU CADMIUM

1° On précipite le bismuth à l'état de chromate, en opérant comme on l'a dit à propos du dosage de ce métal, page 104, et on filtre. Le liquide filtré contient tout le

cadmium. On concentre par évaporation, on précipite le cadmium avec du carbonate de potasse ou de soude, et on calcine le précipité bien lavé, ce qui le transforme en oxyde pur (Lœwe, *Journal für praktische Chemie*, t. LXVII, p. 469, — Pearson, *Philosophic Magazine*, t. XI, p. 204).

2° On peut encore séparer le bismuth du cadmium en le précipitant à l'état de carbonate; en opérant comme pour la séparation du bismuth et du cuivre.

3° On peut également précipiter le bismuth à l'état d'oxychlorure.

SÉPARATION DU BISMUTH DU CUIVRE ET DU CADMIUM

La solution des trois métaux doit être légèrement acidulée par l'acide nitrique, on y ajoute du ferrocyanure de potassium dissous dans 38 parties d'eau, puis du cyanure de potassium et on la chauffe légèrement.

Le cyanure de potassium dissout les précipités fournis par le cuivre et le cadmium, de sorte que le bismuth reste seul précipité. On filtre.

La solution filtrée est partagée en deux. Le cadmium est recherché d'un côté par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, puis d'hydrogène sulfuré, qui produit un précipité jaune de sulfure de cadmium, tandis que le cuivre n'est pas précipité. Celui-ci est décelé dans l'autre moitié de la liqueur par l'acide chlorhydrique qui y produit un précipité rouge brun de ferrocyanure de cuivre (W. Iles, *Chemical News*, t. XXXIV, p. 16).

SÉPARATION DU BISMUTH ET DE L'ANTIMOINE

1° On précipite la solution acide avec de l'hydrogène sulfuré, on lave le précipité, on le traite par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque dans lequel on le laisse digérer assez longtemps à une douce chaleur, on abandonne le tout au repos, on filtre le liquide clair, on verse de nouveau du sulfhydrate d'ammoniaque, on précipite, on laisse digérer, et on recommence ces opérations trois et quatre fois; on filtre et on lave le sulfure de bismuth avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque.

Le liquide alcalin filtré est traité par un excès d'acide chlorhydrique qui précipite le sulfure d'antimoine mêlé de soufre dont on le débarrasse, ainsi que cela a été expliqué précédemment à propos du dosage du bismuth à l'état de sulfure.

SÉPARATION DU BISMUTH DE L'ANTIMOINE ET DE L'ÉTAIN

On procède comme ci-dessus, puis on sépare l'antimoine de l'étain. Pour cela, on additionne d'acide chlorhydrique la solution filtrée de ces deux métaux, puis on la traite par l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que le précipité ne soit plus orangé et que le liquide ait pris une teinte opaline. L'antimoine est entièrement précipité, tandis que l'étain reste en dissolution (Vohl, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 240).

SÉPARATION DU BISMUTH ET DE L'ARSENIC

Si l'on a un arsénite ou un arséniate, on fond le composé avec 3 parties de carbonate de potasse ou de soude et 1 partie d'azotate de potasse.

Si c'est un alliage qu'on doit analyser, on le fond avec 3 parties de carbonate de soude et 3 parties d'azotate de potasse. Dans l'un et l'autre cas, on fait bouillir le résidu avec l'eau et on filtre. Le bismuth reste sous forme de précipité, tandis que l'arsenic passe à l'état d'arséniate alcalin dans lequel on dose l'acide arsenique sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien.

SÉPARATION DU BISMUTH ET DE L'OR

On ajoute à la solution étendue des deux métaux du carbonate de soude en léger excès, on verse du cyanure de potassium exempt de sulfure, on chauffe un peu pendant quelque temps, on filtre et on lave.

Sur le filtre reste du carbonate de bismuth. La liqueur filtrée contient l'or à l'état de cyanure double d'or et de potassium, on la fait bouillir avec de l'eau régale, et après avoir chassé l'acide cyanhydrique on dose l'or.

SÉPARATION DU BISMUTH ET DU PLATINE

1° On précipite le platine par le chlorhydrate d'ammoniaque ou le chlorure de potassium; pour cela, on concentre la solution au bain-marie, on ajoute, suivant le cas, de l'ammoniaque ou de la potasse pour saturer en grande partie, mais pas complètement, l'acide libre; on verse ensuite du chlorhydrate d'ammoniaque ou du chlorure de potassium, puis une quantité notable d'alcool absolu.

On laisse le précipité se déposer pendant vingt-quatre heures, au bout desquelles on filtre; l'or reste, tandis que le bismuth se trouve dans la solution : on peut le doser par l'un des procédés indiqués.

SÉPARATION DU BISMUTH ET DU THALLIUM

Le thallium accompagne fréquemment le bismuth, d'après Bættger; il est donc utile de pouvoir en opérer la séparation. Pour cela on étend suffisammsnt la solution nitrique des deux métaux et on précipite le bismuth à l'état de carbonate.

Si le thallium existe dans la solution à l'état de peroxyde, on doit d'abord le réduire par l'acide sulfureux.

BIBLIOGRAPHIE

EXPLICATION DES PRINCIPALES ABRÉVATIONS

Comptes rendus	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences.
Ann. Chim. (1)	Annales de Chimie (1re série) 1789-1815.
Ann. Chim. Phys. (2)	Annales de Chimie et de Physique (2e série), 1816-1840.
— — (3)	Annales de Chimie et de Physique (3e série), 1841-1863.
— — (4)	Annales de Chimie et de Physique (4e série), 1864-1873.
— — (5)	Annales de Chimie et de Physique (5e série), 1874-1882.
— — (6)	Annales de Chimie et de Physique (6e série), 1883.
Bull. Soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de Paris.
Pogg. Ann.	Poggendorff's, Annalen der Physik und Chemie.
Deutsch. Chem. Gesellsch. . .	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Ann. der Chem. und Pharm.	Annalen der Chemie und Pharmacie.
Zeitsch. Analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie.
Journ. für prak. Chem	Journal für praktische Chemie.

1413

Basile Valentin. — *Offenbahrung der verborgenen Handgriffe et Erfurth*, 1624, 12, p. 29.

1558

Agricola. — Bismutum metalli species differens a plumbo candido et nigro (se trouve dans le mémoire intitulé : *Bermannus sive de re metallica dialogus*, lib. 1, p. 439).

— Mine de bismuth (se trouve dans le mémoire intitulé : *De Naturà fossilium.* Lib. VIII, p. 337). *De ortu et causis Subterraneorum.* Bâle, Froben. Année 1558.

1690

Etmuller. — *Etmutler's Chemistry*, p. 321.

1707

Lemery (le fils). — Réflexions et observations diverses sur une végétation chimique du fer et sur quelques expériences faites à cette occasion avec différentes liqueurs acides et alcalines et avec différents métaux substitués au fer (le bismuth mêlé avec des liqueurs acides ou alcalines ne produit aucune végétation). *Mémoires de l'Académie*, 1707, p. 329.

1713

Poli. — Expérience de M. Poli sur du bismuth mêlé avec du sublimé corrosif, d'où il tire une poudre de couleur de perle fine. *Mémoires de l'Académie*, 1713, p. 40.

1727

Du Fay. — Observations chimiques (Coupellation de l'or par le bismuth). *Mémoires de l'Académie des sciences*, 1727, p. 31.

1737

Hellot. — Seconde partie du mémoire sur l'encre sympathique ou teinture extraite des mines de bismuth, d'azur et d'arsenic. *Mémoires de l'Académie*, 1737, p. 231.

1739

Pott. — *Exercitationes chimicæ de Wismutho.*

1753

Geoffroy (le fils). — Analyse chimique du bismuth de laquelle il résulte une analogie entre le plomb et ce semi-métal. *Mémoires de l'Académie royale des sciences*, 1753, p. 296.

1754

Lewiss. — Alliages de platine et de bismuth. *Philosophical Commerce of the Arts*, 1754, pp. 509 et 573.

1756

Lemery. — Du bismuth appelé étain de glace. *Cours de Chymie*, 1756, p. 106.

1775

D'Arcet. — Expériences sur l'alliage fusible de plomb, de bismuth et d'étain. *Journal de Médecine*, juin 1775.

1780

Sage. — Analyse de la mine de bismuth. *Mémoires de l'Académie*.

1792

Pelletier. — Cinquième mémoire sur le phosphore, faisant suite aux combinaisons du phosphore avec les autres substances métalliques (Bismuth phosphoré). *Annales de Chimie*, (1), t. XIII, p. 121.

1797

Guyton. — Recherches sur les matières colorantes des sucs végétaux, son altération par l'étain et les autres substances métalliques (Bismuth), suivies d'une nouvelle méthode de former des laques de couleurs plus intenses et plus solides. *Annales de Chimie*, (1), t. XXX, p. 185.

Haüy. — Système cristallin du bismuth. *Journal des Mines*, 1797, p. 582.

1798

Pouchet. (L.-E.) — Le nouveau titre des matières d'or et d'argent comparé à l'ancien avec une méthode facile pour connaître les différents degrés d'alliage des divers métaux (Bismuth); les tables des pesanteurs spécifiques qui y correspondent, celle du prix du gramme dans la proportion de ceux du marc, de l'once et du karat. *Annales de Chimie*, (1), t. XXVII, p. 99.

1800

Clouet. — Recherches sur la composition des émaux (Emploi du bismuth dans la confection de l'émail). *Annales de Chimie*, (1), t. XXXIV, p. 208.

1803

Hatchett. — Expériences et observations sur les alliages, la pesanteur spécifique et le frai comparatif de l'or (Alliages d'or et de bismuth). *Philosophical transactions*, 1803, p. 26.

Lampadius. — Sur le bismuthocre de Schneeberg. *Méthode pratique pour analyser les minéraux*, in-8°, 1803.

1809

Cadet. — Sur le blanc de bismuth et le lait virginal. *Journal de Pharmacie*, t. I, p. 46.

1812

Davy (John). — Compte rendu de quelques expériences sur les combinaisons des différents métaux (Combinaisons du bismuth). *Philosophical transactions*, 1re partie, p. 169.

1814

Lagerhielm (P.). — Expériences pour déterminer la proportion dans laquelle le bismuth s'unit au soufre et à l'oxygène. *Annales of philosophy*, nov. 1814, et *Annales de Chimie*, (1), t. XCIV, p. 161.

1816

DANIELL (F.). — Sur quelques phénomènes relatifs au mode de solution des corp dans les liquides, et sur leur application aux lois de la cristallisation *Annales Chim. Phys.*, (2), t. II, p. 284.

1817

CHAUDET. — Note contenant quelques expériences relatives à l'action de l'acide hydrochlorique sur les alliages d'étain et de bismuth. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. V, p. 142.

1818

CHAUDET. — Mémoire contenant quelques expériences sur l'emploi du bismuth dans la détermination du titre des matières d'or et d'argent. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. VIII, p. 113.

— Sur la volatilité du bismuth. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. IX, p. 397.

1828

SÉRULLAS. — Bromures d'arsenic et de bismuth, et sur le bromure d'antimoine. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. XXXVIII, p. 318.

1830

QUESNEVILLE (fils). — Moyen constant pour obtenir avec le bismuth de belles cristallisations. *Journal de Pharmacie*, t. XVI, p. 554.

1832

STROMEYER (A.). — Sur les oxydes de bismuth. *Pogg. Ann.*, t. XXVI, p. 548.

— Sur la séparation du bismuth et du plomb. *Pogg. Ann.*, t. XXVI, p. 553.

BOUSSINGAULT. — Sur le sous-oxyde de plomb (Décomposition de l'oxalate de bismuth par la chaleur). *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. LIV, p. 266.

1836

REGNAULT (V.). — Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à haute température sur les métaux et sur les sulfures métalliques; essai d'une nouvelle classification des métaux d'après leur oxydabilité (Bismuth et sulfure de bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. LXII, p. 327.

1837

JACQUELAIN. — Mémoire sur quelques combinaisons du bismuth. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. LXVI, p. 113.

1838

ADRIAANZ. — Préparation du sous-azotate de bismuth exempt d'arsenic. *Jahresb. Chem.*, 1868, p. 238.

1839

Graham. — Recherches sur la constitution des oxalates, des nitrates, des phosphates, des sulfates et des chlorures (Nitrates neutres et basiques de bismuth). *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XXIX, p. 15.

1840

Faraday. — Phénomènes électriques produits par l'action du sulfure de potassium sur le bismuth. *Experimental researches in electricity*, t. II, p. 53.

1842

Meitzendorf. — Sulfocyanate de bismuth. *Pogg. Ann.*, t. LVI, p. 63.

1843

Rose (H.). — Dosage du bismuth. *Traité pratique d'analyse chimique*, 1843, t. II, p. 129.

1844

Damour. — Analyse de la Bornine du Brésil, tellurure de bismuth. *Comptes rendus*, t. XIX, p. 1020, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XIII, p. 372.

Frémy. — Recherches sur les acides métalliques (Acides du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XII, p. 493.

Heintz (W.). — Sur quelques combinaisons du bismuth. *Pogg. Ann.*, t. LXIII, p. 55.

— Nouvelles observations sur quelques combinaisons du bismuth. *Pogg. Ann.*, t. LXIII, p. 559.

1845

Arppe (A.-E.). — Sur quelques combinaisons du bismuth. *Pogg. Ann.*, t. LXIV, pp. 237, 247, et *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LVI, p. 237.

1847

Poggendorff. — Note sur la polarité diamagnétique (du Bismuth). *Pogg. Ann.*, (3), t. XXXVI, p. 475.

Schwarzenberg. — Sur une combinaison de l'oxyde de bismuth avec le tartrate de potasse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 224.

1848

Becker. — Azotate de bismuth. *Archiv. der Pharm.*, t. CV, pp. 31 et 129.

Gladstone (J.-H.). — Sur les nitrates de bismuth et de cuivre. *Journal für prak. Chem.*, t. XLIV, p. 179.

1849

Rammelsberg. — Sur la bismuthite de la Caroline du Sud. *Pogg. Ann.*, t. LXXVI, p. 564.

1850

Svanberg. — Expériences sur le pouvoir thermoélectrique du bismuth et de l'antimoine cristallisé. *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 250.

1851

Lassaigne (J.-L.). — Observations sur la présence de l'arsenic dans le sous-azotate de bismuth livré au commerce comme produit pharmaceutique. *Journal de Pharmacie*, (3), t. XX, p. 353.

Masson. — Étude de photométrie électrique (Raies du bismuth dans le spectre de l'étincelle électrique). *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXI, p. 295.

1852

Breed. — Sur le bismuthéthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, (2), t. VI, p. 106, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXV, p. 479.

Kopp (H.). — Mémoire sur la dilatation de quelques corps solides par la chaleur. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, janvier, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXIV, p. 339.

Schneider (R.). — Sur l'équivalent du bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.* et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXV, p. 117.

1853

Flajolot. — Sur la séparation de quelques oxydes métalliques (Séparation du cuivre et du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXIX, p. 460.

Nicklès. — Recherches sur le polymorphisme. *Ann. Chim. Phys.*, (3)., t. XXXIX, p. 410.

Schneider. — Recherches relatives au bismuth. *Pogg. Ann.*, t. LXXXVIII, p. 45.

1854

Wiedemann et Franz. — Mémoire sur la conductibilité calorifique des métaux (Conductibilité du bismuth). *Pogg. Ann.*, t. LXXXIX, p. 1, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XLI, p. 107.

Dunhaupt (F.). — Recherches sur le bismuthéthyle et sur le mercureéthyle. *Journal für prak. Chem.*, t. LXI, p. 399.

Rose (H.). — Sur l'emploi du cyanure de potassium dans l'analyse chimique. *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 104.

— Sur la réduction des combinaisons du bismuth, du plomb et de l'étain, à l'aide du cyanure de potassium. *Journ. für prak. Chem.*, t. LXI, p. 188.

1855

Becquerel (E.). — Recherches relatives à la puissance magnétique de l'oxygène (Magnétisme spécifique du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XLIV, p. 223.

Matteucci (Ch.). — Note sur certaines propriétés du bismuth cristallisé ou soumis à la compression. *Comptes rendus*, t. XL, p. 541, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XLIII, p. 467.

— Supplément au mémoire communiqué à l'Académie sur certaines propriétés physiques du bismuth cristallisé. *Comptes rendus*, t. XL, p. 913.

Rath (G. de). — Séparation du bismuth et du mercure. *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 322.

Schneider. — Recherches relatives au bismuth. *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 628.

Vohl (H.). — Sur l'emploi de l'hyposulfite de soude en chimie analytique (Séparation du bismuth). *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVI, p. 241.

1856

Lœwe (J.). — Sur la séparation quantitative de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de cadmium à l'aide du chromate acide de potasse. *Journ. für prak. Chem.*, t. LXVII, p. 469.

Matteucci (Ch.). — Sur un appareil destiné à démontrer et à mesurer la différence de conductibilité du bismuth cristallisé. *Comptes rendus*, t. XLII, p. 1133.

1857

Genth. — Contribution à la minéralogie (Sur la bismuthite de la Caroline du Sud). *American journal of sciences and arts*, (2), t. XXIII, p. 426.

Lœwe (J.). — Sur le dosage du bismuth. *Jahresb. Phys.*, 1857, et *Journ. für prak. Chem.*, t. LXXIV, p. 341, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 94.

Matthesen. — Mémoire sur la conductibilité électrique des métaux, des alcalis et des terres alcalines (Conductibilité du bismuth). *Philosophical magazine*, (4), t. XIII, p. 81, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. L, p. 192.

Schneider (R.). — Sur le bisulfure et sur le triiodure de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CI, p. 63, et *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 480, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. L, p. 487.

1858

Bœttger. — Sur quelques oxydes nouveaux de plomb et de bismuth. *Journ. für prak. Chem.*, t. LXXIII, p. 492.

Christie (H.). — Expériences diamagnétiques (Sur le bismuth). *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 557 et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. LIV, p. 126.

Dumas (J.). — Mémoires sur les équivalents des corps simples (Équivalent du bismuth. *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. LV, p. 129.

Hermann (R.). — Sur quelques minerais du bismuth et sur un oxysulfure de ce métal. *Journ für prak. Chem.*, t. LXXV, p. 448, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 370.

Levol. — Influence du bismuth sur les qualités du cuivre. *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 356.

Lœwe (J.). — Séparation qualitative du mercure, du plomb, du bismuth, du cuivre et du cadmium. *Journ. für prak. Chem.*, t. LXXIV, p. 349, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 95.

Lœwe (J.). — Sur le sous-nitrate de bismuth. *Dingler Polytechnisehes journal*, t. CLI, p. 398, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. 1, p. 301.

Matteucci (Ch.). — Recherches expérimentales sur le diamagnétisme (Du bismuth). *Nuovo Cimento*, septembre et octobre 1858, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. LVI, p. 196.

Patera (A.). — Nouveau procédé métallurgique pour la séparation du bismuth et du plomb. *Dingler Polyteehnisches journal*, t. CLIII, p. 423, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 513.

Rammelsberg. — Sur les chlorures doubles de bismuth et de potassium, de bismuth et d'ammonium. *Pogg. Ann.*, t. CVI, p. 145, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 290.

Souchay et Lenssen. — Oxalates de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CV, p. 245.

Suckow. — Sur un minerai de bismuth du Fichtelbirge. *La décomposition des roehes par l'atmosphère, considérée dans ses rapports avec l'agriculture et la teehnologie*, in-8°. Weimar, 1858.

1859

Nicklès. — Sur les bromures et les iodures définis de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 837.

Weber (R.). — Remarques sur les combinaisons du bismuth avec le chlore, le brome et l'iode. *Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 596, et *Répertoire de Chimie pure*, 1860, p. 12.

1860

Attfield. — Observation sur l'emploi du sous-nitrate de bismuth pour reconnaître la présence du sucre dans les urines. *Chemical news*, Décembre, 1860, p. 329, et *Répertoire de Chimie appliquée*, 1861, p. 39.

Béchamp et Saint-Pierre. — Sur la préparation et les caractères du sous-nitrate de bismuth. *Journal de Pharmacie*, (3), t. XXXII, p. 330, et *Répertoire de Chimie appliquée*, t. II, p. 319.

Linau. — Sur quelques iodosels de bismuth. *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 240.

Nicklès. — Sur l'isomorphisme du bismuth, de l'antimoine et de l'arsenic. *Comptes rendus*, t. L, p. 872, et *Journal de Pharmaeie*, (3), t. XXXIX, p. 116.

— Sur les relations d'isomorphisme qui existent entre le bismuth et l'antimoine. *Comptes rendus*, t. LI, p. 1097.

Rose (H.). — Dosage du bismuth à l'état métallique. *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 136.

Schneider (R.). — Sur les iodosulfures de bismuth et d'antimoine. *Journ. für prak. Chem.*, t. LXXIX, p. 422, et *Monatsberichte der Berliner Akademie*, février 1860, et *Répertoire de Chimie pure*, 1860, p. 322.

— Sur une nouvelle combinaison du bismuth avec l'iode et avec l'oxygène. *Journ. für prak. Chem.*, t. LXXIX, p. 424 et *Monatsberichte Berliner Akademie*, février 1880, et *Répertoire de Chimie pure*, 1860, p. 323.

— Sur l'iodure d'antimoine et sur son isomorphisme avec l'iodure de bismuth. *Poog. Ann.*, t. CIX, p. 609.

— Sur les sulfoiodures de bismuth et d'antimoine. *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 147.

— Oxyiodure de bismuth. *Berlin Akademie*. Berlin, 1860, p. 59.

Wood (C.). — Sur un nouvel alliage très fusible. *Journal of the Franklin Institutes Philadelphia*, t. XL, p. 126, et *Répertoire de Chimie appliquée*, t. II, p. 313.

1861

LEBAIGUE. — De l'action de l'oxyde de bismuth sur les dissolutions des sels de sesquioxyde. *Journal de Pharmacie*, t. XXXIX, p. 51.

— Note sur un nouvel oxychlorure de bismuth. *Journal de Pharmacie*, t. XXXIX, p. 108.

NICKLÈS. — Sur les combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Comptes rendus*, t. LII, p. 396.

SCHIFF (H.). — Recherches sur les oxydes de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXIX, p. 331, et *Ann. Chim. Phys.*, t. LXIII, p. 474.

1862

BŒDEKER. — Sur l'acide bismuthique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 61.

BULARD (Ach.). — Moyen de se procurer du bismuth (Extraction des anciens caractères d'imprimerie). *Répertoire de Chimie*, (4), t. IV, p. 427.

DEHÉRAIN. — De l'action de l'ammoniaque sur les chlorures (Deuxième partie. Chlorures de bismuth). *Comptes rendus*, t. LIV, p. 724.

DORVAULT. — Sur l'emploi croissant des préparations de bismuth en thérapeutique et sur la nécessité d'une production plus abondante de ce métal. *Comptes rendus*, t. LIV, p. 801.

RICHE (A.). — Recherches sur les alliages métalliques. *Comptes rendus*, t. LV, p. 143, et *Répertoire de Chimie*, 1862, p. 324.

SCHRADER. — Sur le peroxyde de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 204.

1863

SMEDT (De). — Préparation du sous-nitrate de bismuth. *Bulletin de Thérapeutique*, 1863.

1864

BALARD. — Moyen de se procurer du bismuth (Extraction des vieux caractères d'imprimerie). *Journal de Pharmacie*, (3), t. XLV, p. 160.

RITTER. — Azotate de bismuth. *Brochure de Strasbourg*, 1864.

1865

DIACON (E.). — Recherches sur l'influence des éléments électro-négatifs sur le spectre des métaux (Spectre de l'iodure de bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (4), t. VI, p. 21.

GLENARD. — Procédé pour rechercher et doser l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth. *Journal de Pharmacie*, (4), t. I, p. 217.

MEUNIER (S.). — Dissolution de quelques oxydes métalliques dans la potasse (Oxyde de bismuth). *Comptes rendus*, t. LX, pp. 557 et 1233.

RUGE (E.). — Contribution à l'histoire des combinaisons du bismuth. *Journ. für prak. Chem.*, t. XCVI, p. 115.

STOLBA (Fr.). — Sur la cristallisation de quelques métaux (Cristallisation du bismuth). *Journal für prak. Chem.*, t. XCVI, p. 178, et *Bull. Soc. Chim.*, t. VI, p. 109.

1866

Frisch (Kuno). — Sur la basité de l'acide tartrique (Tartrate de bismuth et de potasse). *Journ. für prak. Chem.*, t. XCVII, p. 279 et *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 257.

1867

Herbelin. — Sur la magnésie et le sous-nitrate de bismuth du commerce. *Journal de Pharmacie*, (4), t. VI, p. 449.

1868

Ekin (Ch.). — Note sur le bismuth du commerce. *Pharmaceutical Journal*, (2), t. IX, p. 595.

Roussin. — Falsification du sous-nitrate de bismuth par le phosphate de chaux; moyen de la reconnaître. *Recueil de Médecine, de Chirurgie et de Pharmacie militaires.* Paris, 1868 (3), t. XX, p. 480-482.

Salkowski (H.). — Sur quelques arséniates et sur un nouveau mode de dosage du bismuth. *Journ. für prak. Chem.*, t. CIV, p. 129, et *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 450.

Tribe (A.). — Sur la solidification de l'eau et du bismuth. *Journal of the chemical Society*, nouvelle série, t. VI, p. 71, et *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 309.

1869

Kayser (C.-W.). — Sur le bismuthure d'argent. *Deutsch. Chem. Gesellsch*, 1869, p. 309, et *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 454.

Van Riemsdyk (A.). — Fusibilité et volatilité des métaux (Bismuth). *Chemical news*, t. XX, p. 32.

Schneider (R.). — Sur des sulfosels nouveaux (Sulfobismuthite de potasse). *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 461, et *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 247.

— Sur des sulfosels nouveaux (Sulfobismuthite de soude). *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 299, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 500.

Thalen (Rob.). — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques (Spectre du bismuth). *Nova act. Reg. Soc. chim. Upsal*, (3), t. VI, et *Ann. Chim. Phys.*, (4), t. XVIII, p. 235.

1870

Gallatin (A.). — Sur les alliages d'ammonium et sur la constatation de l'hydrogène naissant (Bismuthure d'ammonium). *Philos. Magazine*, (4), t. XXXVII, p. 57, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 230.

Puscher. — Dépôt galvanique de bismuth sur laiton. *Dingl. Polyt. Journal*, t. CXCV, p. 375, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 477.

1871

Leist (A.). — Sur les sulfates de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLX p. 29 et *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p. 252.

Schulzt-Sellack. — Sur les sulfates (Sulfates de bismuth). *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1871, p. 109.

Wood (C.). — Liqueur de bismuth (Citrate de bismuth ammoniacal). *Year-Book of Pharm.*, 1871, p. 614.

1872

Ekin (Ch.). — Présence de l'argent dans le sous-nitrate de bismuth du commerce. *Pharmaceutical Journal*, (3), t. III, p. 381.

Kobell. — Nouvelle réaction du bismuth. *Zeitschrifts für analytischen Chemie*, 1872, p. 311.

Tamm (H.). — Sur l'essai qualitatif du bismuth, son extraction et sa séparation du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine et du plomb. *Chemical news*, t. XXV, pp. 85 et 100, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 134.

1873

Buisson et Ferray. — Dosage volumétrique du bismuth. *Moniteur scientifique*, (3), t. III, p. 900, oct. 1873, et *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 504.

Jannetaz (Ed.). — Sur la propagation de la chaleur dans les corps cristallisés (Bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (4), t. XXIX, p. 39.

Méhu. — Purification du bismuth par le carbonate de potasse et le charbon. *Annuaire de Pharmacie*, 1873, p. 23.

1874

Burkart. — Découverte du bismuth dans le district de Colorado et dans le district d'Utah. *Jahrbuch für mineralogie*, 1874, pp. 29 et 310.

Carnot (A.). — Découverte d'un gisement de bismuth en France. *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 171.

— Sur quelques minéraux de bismuth et de tungstène de la mine de Meymac (Corrèze). *Comptes rendus*, t. LXXIX, pp. 302, 477 et 637.

— Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. I, p. 403, et *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 487.

— Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France et sur quelques minéraux trouvés dans ce gisement. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. III, p. 454, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 114.

Dana. — Sur la Bismite. *System of Mineralogy* (5e édition), p. 135.

Ditte (A.). — Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau (Décomposition des azotates de bismuth). *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 956.

Nilson (L.-F.). — Sur les sels de l'acide sélénieux (Sélénite de bismuth). *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 155.

Valenciennes (A.). — Note relative à la métallurgie du bismuth. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. I, p. 397, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 426.

Varwinsky et Kobell. — Recherche du bismuth. *Neues. Jahrb. für Pharm.*, d'après *Upsala Läk Förhand*, VIII, (5), 326, et *Annuaire Pharmaceutique*.

1875

Atterberg (A.). — Sur quelques ferrocyanures (Ferrocyanure de bismuth). *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 358.

BERTRAND (A.). — Recherche sur le bismuthage. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, (4), t. XXII, p. 103, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 235.

EKIN (Ch.). — Matières étrangères contenues dans le bismuth. *Pharmaceutical journal*, (3), t. VI, p. 420.

1876

BECQUEREL (H.). — Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique (Magnétisme spécifique du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XII, p. 41.

BROWNEN (G.). — Sur la présence du tellure dans le bismuth. *Pharmaceutical journal*, 15 janvier 1876 et, *Journal de Pharmacie*, (4), t. XXIV, p. 341.

CARNOT (A.). — Sur un nouveau procédé de recherche qualitative et de dosage de la potasse (par les sels de bismuth). *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 90 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 280.

DOMEYKO. — Daubreite (Oxychlorure de bismuth), espèce minérale nouvelle. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 922.

MUIR (Patt.). — Sur les combinaisons du bismuth. *Chemical news*, t. XXXII, p. 277, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 554.

— Sur quelques composés du bismuth. *Chemical news*, t. XXXIII, p. 199, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 168.

— Sur quelques combinaisons du bismuth. *Journal of the chemical Society*, 1876, t. I, p. 144, et t. II, p. 12.

— Dosage volumétique du bismuth. *Journal of the chemical Society*, 1876, t. II, p. 483.

SPRING. — Sur la dilatation, la chaleur spécifique des alliages fusibles et leurs rapports avec la loi de capacité des atomes des corps simples et composés pour la chaleur. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. VII, p. 178. 1876.

WIROUBOFF. — Mémoire sur les ferrocyanures (Ferrocyanure de bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. VIII, p. 448 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 169.

1877

BERTRAND (A.). — Recherches sur la production des dépôts électro-chimiques d'aluminium, de magnésium, de cadmium, de bismuth, d'antimoine et de palladium. *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 854, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 382.

CARNOT (A.). — Sur le dosage de la potasse (Par les sels de bismuth). *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1504, et t. LXXXV, p. 301, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 136.

CHAPUIS et LINOSSIER. — De la présence du plomb dans le sous-nitrate de bismuth du commerce. *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 169, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, (4), t. XXXVIII, p. 156.

DITTE (A.). — Observations relatives à la note de M. Yvon (Sur les azotates de bismuth). *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1317.

DOMEYKO. — Sur les minéraux de bismuth de Bolivie, du Pérou et du Chili. *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 977.

ILES (W.). — Nouveau procédé de recherche du cuivre, du cadmium et du bismuth. *Chemical news*, t. XXXIV, p. 16 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 472.

MUIR (Patt.). — Sur quelques composés du bismuth. *Journal of the chemical Society*, 1877, t. I, p. 24, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 161.

— Sur quelques composés du bismuth. *Journal of the chemical Society*, 1877, t. I, p. 645, et t. II, p. 40, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 215.

— Sur quelques composés du bismuth. *Journal of the chemical Society*, 1877, t. II, p. 128.

SMITH (E.-F.). — Purification du bismuth. *Centralhalle*, t. XVII, p. 379 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 329.

THÜRACH (H.). — Purification du bismuth. *Journal für prak. Chem.*, t. XIV, p. 309, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 39.

YVON. — Sur les azotates de bismuth. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1161.

1878

BOUCHUT (E.). — Le sous-nitrate de bismuth impur est-il dangereux? *Bulletin général de thérapeutique*, t. XCIV, p. 315.

CARLES (P.). — Dosage du plomb dans le sous-nitrate de bismuth. *Journal de Pharmacie*, (4), t. XXXVIII, p. 397.

CARNOT (A.). — Recherche de l'oxyde de plomb dans le sous-nitrate de bismuth des pharmaciens. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 718.

— Nouvelles observations sur les sous-nitrates de bismuth du commerce. *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 208.

CHAPUIS et LINOSSIER. — De la présence du plomb dans le sous-nitrate de bismuth du commerce. *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 169, et *Journal de Pharmacie*, (4), t. XXXVIII, p. 156.

GRANDVAL (A.). — Note sur l'impureté du sous-nitrate de bismuth. *Union médicale et scientifique du Nord-Est.* Reims, 1878, t. II, p. 189.

MUIR (Patt.). — Sur quelque composés du bismuth. *Chemical news*, t. XXXV, p. 216, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 118.

— Dosage du bismuth à l'état de phosphate. *Chemical news*, t. XXXVI, p. 211.

RICHE (A.). — Mémoire sur le dosage du manganèse, du plomb, du cuivre, du zinc et du nickel, et sur l'analyse des alliages de ces métaux (Précipitation du bismuth par la pile). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XIII, p. 523.

— Recherches sur le sous-nitrate de bismuth. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1502.

SALISBURY (J.-H.). — Présence de l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth. *The Chicago medical Times*, 1378, t. XXXVI, p. 601-603.

UNDERHILL (J.-W.). — Sur le sous-nitrate de bismuth souillé d'arsenic. *The Cincinnali Lancel and Observations.* Nouv. série, 1878, t. I, p. 231-234.

1879

BAYLOR. — Sur la présence de l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth. *Transactions of the medical Society of the State of Virginia.* Annual session 1879, t. II, p. 413.

GOUY. — Recherches photométriques sur les flammes colorées (Spectre du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XVIII, p. 100.

LETTS. — Résidus du bismuth (Sélénium, tellure, argent). *Pharmaceutical Journal*, 16 novembre 1878, p. 404, et *Journal de Pharmacie*, (4), p. 192.

1880

VON RIEMSDYK (A.). — Le phénomène de l'éclair dans les essais d'or et l'influence exercée sur ce phénomène par les métaux du groupe du platine (Emploi du bismuth à la coupellation). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XX, p. 71.

SCHNEIDER (R.). — Action de l'acide nitrique sur le bismuth renfermant de l'arsenic et sur la préparation d'un azotate basique de bismuth exempt d'arsenic. *Journal für prak. Chem.*, (2), t. XX, p. 418, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 235.

1881

KRAUT (K.). — Combinaisons de l'iodure de bismuth avec les bases organiques. *Liebig's Annalen*, t. 210, p. 310.

MUIR (Patt.). — Sur le bismuth et sur les combinaisons du bismuth. *Journal of the chemical Society*, t. XXXIX, (1), p. 21.

SPRING. — Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression (Soudure du bismuth en poudre). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XXII, p. 184.

1882

CLASSEN (A.) et VON REIS. — Dosages et séparation électrolytiques (Dosage du bismuth). *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIV, pp. 1622-1633 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 184.

DEMARÇAY (E.). — Sur la vaporisation des métaux dans le vide (Vaporisation du bismuth). *Comptes rendus*, t. XCV, p. 183, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 512.

MESTCHERSKY. — Mémoire sur les sels de l'acide bismuthique présenté à la Société russe. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 507.

MUIR (Patt.), HOFFMEISTER (G.-B.) et ROBBS (C.-E.). — Sur les composés du bismuth. *Journal of the chemical Society*, t. XXXIX, p. 21, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 498.

VON REIS (A.). — De l'emploi de quelques oxalates dans l'analyse (Oxalates de bismuth). *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 1172, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 334.

1883

ATKINSON (R.-V.). — Sur quelques composés d'antimoine et de bismuth renfermant deux halogènes. *Journal of the chemical Society*, t. XLIII, p. 289, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 643.

CHANDLER, ROBERTS (W.) et WRIGHTON (T.). — De la densité de certains métaux à l'état liquide (Densité du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XXX, p. 275.

GUYARD (A.). — Note sur la présence du manganèse dans le zinc du commerce et sur le moyen d'en déceler les traces dans la cendrée de zinc et les calamines; recherche du bismuth dans le plomb. *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 420.

Guyard (A.). — Recherche du bismuth dans le plomb commercial au moyen de l'électrolyse. *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 673.

Righi (A.). — Recherches expérimentales sur le phénomène de Hall, particulièrement dans le bismuth. *Mémoires de l'Académie de Bologne*, 1883-1884, et *Journal de Physique*, (2), t. II, p. 512, et (2), t. III, p. 127.

Spring. — De l'action de la pression sur les corps solides en poudre. *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 525.

Thomson (J.). — Chaleur de formation des chlorures et des oxydes d'antimoine et de bismuth. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 39, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 598.

Wallroth (K.-A.). — Action du sel de phosphore sur divers oxydes (Phosphates de bismuth). *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, pp. 319 et 322.

1884

Becquerel (H.). — Spectres d'émission infra-rouges des vapeurs métalliques (Spectre du bismuth). *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 374.

Classen (A.). — Séparation du bismuth et du cuivre par l'électrolyse. *Jahresbericht der Chemie*, 1884, pp. 1540 et 1542.

Derselbe. — Sur les alliages de zinc, d'étain, de plomb et de cadmium (Avec le bismuth). *Philosophical Magazine*, 5, (17), p. 462.

Gayon (U.) et Dupetit (G.). — Propriétés antiseptiques des sels de bismuth *Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, (3), t. II, p. 34.

Hurion. — Variations des propriétés physiques du bismuth placé dans un champ magnétique. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1257.

Jannetaz (E.). — Note sur les observations de M. Spring (Action de la pression sur le bismuth en poudre). *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 115.

Leduc (A.). — Sur le phénomène de Hall (Expériences sur le bismuth). *Journal de Physique*, (2), t. III, p. 133.

Lœwe (J.). — Sur la séparation qualitative et quantitative du bismuth et du cuivre. *Zeitschrift für anal. Chem.*, t. XXII, p. 495, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 350.

— Sur la préparation du bismuth exempt d'arsenic et sur le poids atomique du bismuth. *Zeitsch., analyt. Chem.*, t. XXII, p. 498, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 346. Année 1884.

Marignac (C.). — Sur les poids atomiques du bismuth, du manganèse, du zinc et du magnésium. *Archives des sciences physiques et naturelles*, t, X, pp. 5 et 193, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 347.

Nylander (E.). — Action d'une solution alcaline de bismuth sur le sucre contenu dans l'urine. *Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. VIII, p. 175, et *Zeitsch. analyt. Chem.*, 1884, p. 440.

Schüller (A.). — Distillation du bismuth dans le vide. *Ung. natur. Berl.*, 1, p. 64, et *Jahresbericht*, 1884, p. 1550.

Smith (E.-F.). — Électrolyse des solutions de bismuth. *American Chemical Journal*, t. V, p. 207, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 615.

1885

Cavazzi (A.). — Sur l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur le trichlorure de bismuth. *Gazetta Chimic. ital.*, t. XIV, p. 219, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 261.

Cavazzi (A.). — Sur quelques nouveaux composés du bismuth. *Gazetta Chimic. ital.* t. XIV, p. 289, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 261.

Hoffmann. — Recherches sur l'acide bismuthique. *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CCXXIII, pp. 110 à 136, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p. 130.

1886

Alexeef. — Vapeurs du bismuth. *Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 251.

Gayon (U.) et Dupetit (G.). — Sur un moyen nouveau d'empêcher les fermentations secondaires dans les fermentations alcooliques de l'industrie (Action du sous-nitrate de bismuth). *Comptes rendus*, t. CIII, p. 883.

Levy (L.). — Sur quelques réactions colorées des acides arsénique, vanadique, molybdique et arsénieux, ainsi que des oxydes d'antimoine et de bismuth. *Comptes rendus*, t. CIII, p. 1196.

Verneuil (A.). — Sur la préparation du sulfure de calcium à phosphorescence violette (Influence du sous-nitrate de bismuth sur cette phosphorescence). *Comptes rendus*, t. CIII, p. 600, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVI. p. 302, et t. XLVII, p. 739.

Vincent (C.). — Réactions produites par la dissolution aqueuse de dipropylamine avec les sels métalliques (Sels de bismuth). *Bull. Soc. chim.*, t. XLVI, p. 288.

1887

Bender (G.). — Sur le sulfocyanure de bismuth. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 723, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 947.

Hasebroek. — Réaction de l'eau oxygénée sur l'hydrate bismuthique et nouvelle préparation facile de l'anhydride bismuthique et nouvelle réaction colorée du bismuth. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 213 et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 561.

Michaelis (A.). — Sur les dérivés organiques du bismuth et l'atomicité de cet élément. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 52, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 554.

Michaelis (A.) et Polis (A.). — Sur la triphénylbismuthine et ses dérivés. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 54, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 605.

A

Adriaanz. — Préparation du sous-azotate de bismuth exempt d'arsenic. *Jahresber. Chem.*, p. 238. Année 1838.

Agricola. — Bismutum metalli species differens a plumbo candido et nigro (se trouve dans le mémoire intitulé : *Bermannus sive de re metallica diatogus*, lib. I, p. 439).

— Mine de bismuth (se trouve dans le mémoire intitulé : *De Natură fossilium*, lib. VIII, p. 337). *De ortu et causis Subterraneorum.* Bâle, Froben. Année 1558.

Alexeef. — Vapeurs du bismuth. *Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 251. Année 1886.

Arcet (D'). — Expériences sur l'alliage fusible de plomb, de bismuth et d'étain. *Journal de médecine.* Année 1775.

Arppe (A.-E.). — Sur quelques combinaisons du bismuth. *Pogg. Ann.* t. LXIV, p. 237 et 247, et *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LVI, p. 237. Année 1845.

Atkinson (R.-V.). — Sur quelques composés d'antimoine et de bismuth renfermant deux halogènes. *Journat of the chemical Society*, t. XLIII, p. 289, et *Butt. Soc. chim.*, t. XLI, p. 643. Année 1883.

Atterberg (A.). — Sur quelques ferrocyanures (ferrocyanure de bismuth). *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 358. Année 1875.

Attfield. — Observations sur l'emploi du sous-nitrate de bismuth pour reconnaître la présence du sucre dans les urines. *Chemicat News*, 1860, p. 329, et *Répertoire de Chimie appliquée*, p. 39. Année 1861.

B

Balard. — Moyen de se procurer du bismuth (extraction des vieux caractères d'imprimerie). *Journal de Pharmacie*, (3), t. XLV, p. 160. Année 1864.

Basile (Valentin). — *Offenbarhung der verborgenen Kandgriffe*, etc. Erfurth. Année 1624, pp. 12 et 29.

Baylor. — Sur la présence de l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth. *Transactions of the medical Society of the State of Virginia.* Annual session, t. II, p. 413. Année 1879.

Béchamp et Saint-Pierre. — Sur la préparation et les caractères du sous-nitrate de bismut. *Journal de Pharmacie*, (3), t. XXXII, p. 330, et *Répertoire de Chimie apptiquée*, t. II, p. 319. Année 1860.

Becker. — Azotate de bismuth. *Archiv. der Pharm.*, t. CV, pp. 31 et 129. Année 1848.

Becquerel (E.). — Recherches relatives à la puissance magnétique de l'oxygène (magnétisme spécifique du bismuth, *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XLIV, p. 223. Année 1855.

Becquerel (H). — Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique (magnétisme spécifique du bismuth. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XII, p. 41. Année 1876.

— Spectres d'émission infra rouges des vapeurs métalliques (spectre de bismuth). *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 374. Année 1884.

Bender (G.). — Sur le sulfocyanate de bismuth. *Deutsch, Chem. Gesellsch*, t. XX, p. 723, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 947. Année 1887.

Bertrand (A.). — Recherches sur le bismuthage. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, (4), t. XXII, p. 103, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 235. Année 1875.

— Recherches sur la production des dépôts électrochimiques d'aluminium, de magnésium, de cadmium, de bismuth, d'antimoine et de palladium. *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 854, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 382. Année 1877.

Bœdeker. — Sur l'acide bismuthique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXIII, p. 61. Année 1862.

Böttger. — Sur quelques oxydes nouveaux de plomb et de bismuth. *Journal für prak. Chem.*, t. LXXIII, p. 492. Année 1858.

Bouchut (E.). — Le sous-nitrate de bismuth impur est-il dangereux? *Bulletin général de thérapeutique*, t. XCIV, p. 315. Année 1878.

Boussingault. — Sur le sous-oxyde de plomb (décomposition de l'oxalate de bismuth par la chaleur). *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. LIV, p. 266. Année 1832.

Breed. — Sur le bismuthéthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, (2), t. VI, p. 106, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXV, p. 479. Année 1852.

Browñen (G.). — Sur la présence du tellure dans le bismuth. *Pharmaceutical Journal*, 15 janvier 1867, et *Journal de Pharmacie*, (4), t. XXIV, p. 341. Année 1876.

Buisson et Ferray. — Dosage volumétrique du bismuth. *Moniteur scientifique*, (3), t. III, p. 900, et *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 504. Année 1873.

Bulard (Ach.). — Moyen de se procurer du bismuth (extraction des anciens caractères d'imprimerie). *Répertoire de Chimie*, t. IV, p. 427. Année 1862.

Burkart. — Découverte du bismuth dans le district de Colorado et dans le district d'Utah. *Jahrbuch für Mineral*, pp. 29 et 310. Année 1874.

C

Cadet. — Sur le blanc de bismuth et le lait virginal. *Journal de Pharmacie*, t. I, p. 46. Année 1809.

Carles (P.). — Dosage du plomb dans le sous-nitrate de bismuth. *Journal de Pharmacie*, (4), t. XXXVIII, p. 397. Année 1878.

A. Carnot. — Découverte d'un gisement de bismuth en France. *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 171. Année 1874.

A. Carnot. — Sur quelques minéraux de bismuth et de tungstène de la mine de Meymac (Corrèze). *Comptes rendus*, t. LXXIX, pp. 302, 467 et 637. Année 1874.

— Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France et sur quelques minéraux trouvés dans ce gisement. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. III, p. 454, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 114. Année 1874.

— Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. I, p. 403, et *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 487. Année 1874.

— Sur un nouveau procédé de recherche qualitative et de dosage de la potasse (par les sels de bismuth). *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 90, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 280. Année 1876.

— Sur le dosage de la potasse (par les sels de bismuth). *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1504, et t. LXXXV, p. 301, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 136. Année 1877.

— Recherche de l'oxyde de plomb dans le sous-nitrate de bismuth des pharmaciens. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 718. Année 1878.

— Nouvelles observations sur les sous-nitrates de bismuth du commerce. *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 208. Année 1878.

Cavazzi (A.). — Sur l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur le trichlorure de bismuth. *Gazetta chimic. ital.*, t. XIV, p. 219, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 261. Année 1885.

— Sur quelques nouveaux composés du bismuth. *Gazetta Chimic. ital.*, t. XIV, p. 289, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 261. Année 1885.

Chandler, Roberts (W.) et T. Wrighton. — De la densité de certains métaux à l'état liquide (densité du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XXX, p. 275. Année 1883.

Chapuis et Linossier. — De la présence du plomb dans le sous-nitrate du bismuth du commerce. *Comptes rendus*, t. LXXXVII, n. 169, et *Journal de Pharmacie*, (4), t. XXXVIII, p. 156. Année 1878.

Chaudet. — Note contenant quelques expériences relatives à l'action de l'acide hydrochlorique sur les alliages d'étain et de bismuth. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. V, p. 142. Année 1817.

— Mémoire contenant quelques expériences sur l'emploi du bismuth dans la détermination du titre des matières d'or et d'argent. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. VIII, p. 113. Année 1818.

— Sur la volatilité du bismuth. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. IX, p. 397. Année 1818.

Chevallier (A.) et Baudrimont (E.). — Altérations et falsifications du sous-nitrate de bismuth. *Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales*, etc., p. 1046. Édition 1878.

Christie (H.). — Expériences diamagnétiques (sur le bismuth). *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 577, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. LIV, p. 126. Année 1858.

Classen (A.). — Séparation du bismuth et du cuivre par l'électrolyse. *Jahresbericht der Chemie*, pp. 1540 et 1542. Année 1884.

Classen (A.) et von Reis. — Dosages et séparations électrolytiques (dosage du bismuth). *Deutsch, Chem. Gesellsch*, t. XIV, pp. 1622 et 1633, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 184. Année 1882.

Clouet. — Recherches sur la composition des émaux (Emploi du bismuth dans la confection de l'émail). *Ann. Chim.*, (1), t. XXXIV, p. 208. Année 1800.

D

Damour. — Analyse de la bornine du Brésil (tellure de bismuth). *Comptes rendus*, t. XIX, p. 1020, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XIII, p. 372. Année 1844.

Dana. — Sur la Bismite. *System. of Mineralogy*, (5e édit.), p. 185. Année 1874.

Daniell (F.). — Sur quelques phénomènes relatifs au mode de solution des corps dans les liquides et sur leur application aux lois de la cristallisation. *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. II, p. 284. Année 1816.

Davy (John). — Compte rendu de quelques expériences sur les combinaisons des différents métaux (combinaisons du bismuth). *Philosophical Transactions* (1re partie), p. 169. Année 1812.

Dehérain. — De l'action de l'ammoniaque sur les chlorures (2e partie : chlorures de bismuth). *Comptes rendus*, t. LIV, p. 724. Année 1862.

Demarcay (E.). — Sur la vaporisation des métaux dans le vide (vaporisation du bismuth). *Comptes rendus*, t. XCV, p. 183, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 512. Année 1882.

Derselbe. — Sur les alliages de zinc, d'étain, de plomb et de cadmium (avec le bismuth). *Philosophical Magazine*, 5, (17), p. 462. Année 1884.

Diacon (E.). — Recherches sur l'influence des éléments électronégatifs sur le spectre des métaux (spectre de l'iodure de bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (4), t. VI, p. 21. Année 1865.

Ditte (A.). — Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau (décomposition des azotates de bismuth). *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 956. Année 1874.

— Observations relatives à la note de M. Yvon (sur les azotates de bismuth). *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1317. Année 1877.

Domeyko. — Daubreite (Oxychlorure de bismuth), espèce minérale nouvelle. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 922. Année 1876.

— Sur les minéraux de bismuth de Bolivie, du Pérou et du Chili. *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 977. Année 1877.

Dorvault. — Sur l'emploi croissant des préparations de bismuth en thérapeutique et sur la nécessité d'une production plus abondante de ce métal. *Comptes rendus*, t. LIV, p. 801. Année 1862.

Dumas (J.). — Mémoire sur les équivalents des corps simples (équivalent du bismuth). *An. Chim. Phys.*, (3), t. LV, p. 129. Année 1858.

Dunhaupt (F.). — Recherches sur le bismuthéthyle et sur le mercure éthyle. *Journal für prak. Chim.*, t. LXI, p. 399. Année 1854.

E

Ekin (Ch.). — Note sur le bismuth du commerce. *Pharmaceutical Journal*, (2), t. IX, p. 595. Année 1868.

Ekin (Ch.). Présence de l'argent dans le sous-nitrate de bismuth du commerce. *Pharmaceutical Journal* (3), t. III, p. 381. Année 1872.

— Matières étrangères contenues dans le bismuth. *Pharmaceutical Journal*, (3), t. VI, p. 420. Année 1875.

Etmuller. — *Etmuller's Chemistry*, p. 321. Vers 1690.

F

Faraday. — Phénomènes électriques produits par l'action du sulfure de potassium sur le bismuth. *Experimental researches in electricity*, t. II, p. 53. Année 1840.

Fay (Du). — Observations chimiques (Coupellation de l'or par le bismuth). *Mémoires de l'Académie des sciences*, p. 31. Année 1727.

Flajolot. — Sur la séparation de quelques oxydes métalliques (Séparation du cuivre et du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXIX, p. 460. Année 1853.

Fremy. — Recherches sur les acides métalliques (Acides du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XII, p. 493. Année 1844.

Frisch (Kuno-). — Sur la basite de l'acide tartrique (Tartrate de bismuth et de potasse). *Journal für prak. Chem.*, t. XCVII, p. 279, et *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 257. Année 1866.

G

Gallatin (A.). — Sur les alliages d'ammonium et sur la constatation de l'hydrogène naissant (Bismuthure d'ammonium). *Philosophical Magazine*, (4), t. XXXVII, p. 57, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 230. Année 1870.

Gayon (U.). et Dupetit (G.). — Propriétés antiseptiques des sels de bismuth. *Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux* (3), t. II, p. 34. Année 1884.

— Sur un moyen nouveau d'empêcher les fermentations secondaires dans les fermentations alcooliques de l'industrie (Action du sous-nitrate de bismuth). *Comptes rendus*, t. CIII, p. 883. Année 1886.

Genth. — Contribution à la minéralogie (Sur la bismuthite de la Caroline du Sud). *American Journal of Sciences and Arts* (2), t. XXIII, p. 426. Année 1857.

Geoffroy (le fils). — Analyse chimique du bismuth, de laquelle il résulte une analogie entre le plomb et ce semi-métal. *Mémoires de l'Académie royale des sciences*, p. 296. Année 1753.

Gladstone (J.-H.). — Sur les nitrates de bismuth et de cuivre. *Journal für prak. Chemie*, t. XLIV, p. 179. Année 1848.

Glenard. — Procédé pour rechercher et doser l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth. *Journal de Pharmacie*, (4), t. I, p. 217. Année 1865.

Gmelin. — Equivalent du bismuth. *Handbook*, t. IV, p. 428.

GOUY. — Recherches photométriques sur les flammes colorées (Spectre du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XVIII, p. 100. Année 1879.

GRAHAM. — Recherches sur la constitution des oxalates, des nitrates, des phosphates, des sulfates et des chlorures (Nitrates neutres et basiques de bismuth). *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXIX, p. 15. Année 1839.

GRANDVAL (A.). — Note sur l'impureté du sous-nitrate de bismuth. *Union médicale et scientifique du Nord-Est*. Reims, t. II, p. 189. Année 1878.

GUYARD (A.). — Note sur la présence du manganèse dans le zinc du commerce et sur le moyen d'en déceler les traces dans la cendrée de zinc et les calamines; recherche du bismuth dans le plomb. *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 420. Année 1883.

— Recherche du bismuth dans le plomb commercial au moyen de l'électrolyse. *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 673. Année 1883.

GUYTON. — Recherches sur les matières colorantes des sucs végétaux, leur altération par l'étain et les autres substances métalliques (bismuth), suivies d'une nouvelle méthode de former des laques de couleurs plus intenses et plus solides. *Ann. Chim.*, (1), t. XXX, p. 185. Année 1797.

H

HŒVE (J.). — Solubilité de l'oxyde de bismuth dans la glycérine. *Zeitschrift analyt. Chem.*

HASEBRŒK (K.). — Réaction de l'eau oxygénée sur l'hydrate bismutheux, nouvelle préparation facile de l'anhydride bismuthique et nouvelle réaction colorée du bismuth. *Deutsch. Chem. Gesellsch*, t. XX, p. 213, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 561. Année 1887.

HATCHETT. — Expériences et observations sur les alliages, la pesanteur spécifique et le frai comparatif de l'or (Alliages d'or et de bismuth). *Trans.phil.*, p.26. Année 1803.

HAÜY. — Système cristallin du bismuth. *Journal des Mines*, p. 582. Année 1797.

HEINTZ (W.). — Sur quelques combinaisons du bismuth. *Pogg. Ann.*, p. 55. Année 1844.

— Nouvelles observations sur quelques combinaisons du bismuth. *Pogg. Ann.*, t. LXIII, p. 559. Année 1844.

HELLOT. — Seconde partie du mémoire sur l'encre sympathique ou teinture extraite des mines de bismuth, d'azur et d'arsenic. *Mémoires de l'Académie*, p. 231. Année 1737.

HERBELIN. — Sur la magnésie et le sous-nitrate de bismuth du commerce. *Journal de Pharmacie*, (4), t. VI, p. 449. Année 1867.

HERMANN (R.). — Sur quelques minerais de bismuth et sur un oxysulfure de ce métal *Journal für prak. Chem.*, t. LXXV, p. 448, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. 1, p, 370. Année 1858.

HOFFMANN. — Recherches sur l'acide bismuthique. *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CCXXIII, p. 110 à 136, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, p. 130. Année 1885.

HURION. — Variations des propriétés physiques du bismuth placé dans un champ magnétique. *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1257. Année 1884.

I

s (W.). — Nouveau procédé de recherche du cuivre, du cadmium et du bismuth. *Chemical News*, t. XXXIV, p. 16, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 472. Année 1877.

rvine. — Point de fusion du bismuth. *Journal de Nicholson*, t. IX, p. 46.

J

Jacquelain. — Mémoire sur quelques combinaisons du bismuth. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. LXVI, p. 113. Année 1837.

Jannetaz (E.). — Sur la propagation de la chaleur dans les corps cristallisés (bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (4), t. XXIX, p. 39. Année 1873.

— Note sur les observations de M. Spring (Action de la pression sur le bismuth en poudre). *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 115. Année 1884.

Juncker. — De bismutho. *Conspectus Chimiæ*, t. XLI.

K

Kayser (C.-W.). — Sur le bismuthure d'argent. *Deutsch. Chem. Gesellch.*, 1869, p. 309, et *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 454. Année 1869.

Kobell. — Nouvelle réaction du bismuth. *Zeitschrifts für analyt. Chem.*, p. 311. Année 1872.

Kopp (H.). — Mémoire sur la dilatation de quelques corps solides par la chaleur. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXI, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXIV, p. 339. Année 1852.

Kraut (K.). — Combinaisons de l'iodure de bismuth avec les bases organiques. *Liebig's Annalen*, t. CCX, p. 310. Année 1881.

L

Lagerhielm (P.). — Expériences pour déterminer la proportion dans laquelle le bismuth s'unit au soufre et à l'oxygène. *Annals of philosophy*, nov. 1814, et *Ann. Chim.*, (I), t. XCIV, p. 161. Année 1815.

Lampadius. — Sur le bismuthocre de Schneeberg. *Méthode pratique pour analyser les minéraux*, in-8. Année 1803.

Lassaigne (J.-L.). — Observations sur la présence de l'arsenic dans le sous-azotate de bismuth livré au commerce comme produit pharmaceutique. *Journal de Pharmacie*, (3), t. XX, p. 353. Année 1851.

Lebaigue. — De l'action de l'oxyde de bismuth sur les dissolutions des sels de sesquioxyde. *Journal de Pharmacie*, t. XXXIX, p. 51. Année 1861.

— Note sur un nouvel oxychlorure de bismuth. *Journal de Pharmacie*, t. XXXIX, p. 108. Année 1861.

Leduc (A.) — Sur le phénomène de Hall (Expériences sur le bismuth). *Journal de Physique*, (2), t. III, p. 133. Année 1884.

Leist (A.). — Sur les sulfates de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLX, p. 29, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVI, p. 252. Année 1871.

Lemery. — Réflexions et observations diverses sur une végétation chimique du fer et sur quelques expériences faites à cette occasion avec différentes liqueurs acides et alcalines et avec différents métaux substitués au fer (le bismuth mêlé avec des liqueurs acides ou alcalines ne produit aucune végétation). *Mémoires de l'Académie*, p. 329. Année 1707.

— Du bismuth appelé étain de glace. *Cours de Chymie*, p. 106. Année 1756.

Letts. — Résidus du bismuth (Sélénium, tellure, argent). *Pharmaceutical Journal*, 16 nov. 1878, p. 404, et *Journal de Pharmacie*, (4), p. 192. Année 1879.

Levol. — Influence du bismuth sur les qualités du cuivre. *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 356. Année 1858.

Lévy (L.). — Sur quelques réactions colorées des acides arsenique, vanadique, molybdique et arsénieux, ainsi que des oxydes d'antimoine et de bismuth. *Comptes rendus*, t. CIII, p. 1196. Année 1886.

Lewis. — Alliages de platine et de bismuth. *Philosophical commerce of the arts*, p. 509 et 573. Année 1754.

Linau. — Sur quelques iodosels de bismuth. *Pogg. Ann.*, t. CIX, p. 611 et t. CXI, p. 240. Année 1860.

Lipowitz. — Alliages fusibles. *Dingl. polyt. Journal*, t. CVIII, p. 376.

Lowe (J.). — Sur la séparation quantitative de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de cadmium à l'aide du chromate acide de potasse. *Journal für prak. Chem.*, t. LXVII, p. 469. Année 1856.

— Sur le dosage du bismuth *Jahresb. Phys.*, 1857, et *Journal für prak, Chem.*, t. LXXIV, p. 341 et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 94. Année 1857.

— Séparation qualitative du mercure, du plomb, du bismuth, du cuivre et du cadmium. *Journal für prak. Chem.*, t. LXXIV, p. 349, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 95. Année 1858.

— Sur le sous-nitrate de bismuth. *Dingler polytichnisches Journal*, t. CLI, p. 398, et *Répertoire de chimie pure et appliquée*, t. I, p. 301. Année 1858.

— Sur la séparation qualitative et quantitative du bismuth et du cuivre. *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. XXII, p. 495, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 350. Année 1884.

— Sur la préparation du bismuth exempt d'arsenic et sur le poids atomique du bismuth. *Zeitsch. analyt. Chem.*, t. XXII, p. 498, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 346. Année 1884.

M

MARIGNAC (C.). — Sur les poids atomiques du bismuth, du manganèse, du zinc et du magnésium. *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. X, pp. 5 et 193, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 347. Année 1884.

MASSON. — Etude de photométrie électrique (raies du bismuth dans le spectre de l'étincelle électrique). *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXI, p. 295. Année 1851.

MATTEUCCI (C.). — Note sur certaines propriétés du bismuth cristallisé ou soumis à la compression. *Comptes rendus*, t. XL, p. 541, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XLIII, p. 467. Année 1855.

— Supplément au mémoire communiqué à l'Académie sur certaines propriétés du bismuth cristallisé. *Comptes rendus*, t. XL, p. 913. Année 1855.

— Sur un appareil destiné à démontrer et à mesurer la différence de conductibilité du bismuth cristallisé. *Comptes rendus*, t. XLII, p. 1133. Année 1856.

— Recherches expérimentales sur le diamagnétisme (du bismuth). *Nuovo Cimento*, sept. et oct. 1858. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LVI, p. 196. Année 1858.

MATHIESEN. — Mémoire sur la conductibilité électrique des métaux, des alcalis et des terres alcalines (Conductibilité du bismuth). *Philosophical Magazine* (4), t. XIII, p. 81, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. L, p. 192. Année 1857.

MÉHU. — Purification du bismuth par le carbonate de potasse et le charbon. *Annuaire de Pharmacie*, p. 23. Année 1873.

MEITZENDORF. — Sulfocyanate de bismuth. *Pogg. Ann.*, t. LVI, p. 63. Année 1842.

MESTCHERSKY. — Mémoire sur les sels de l'acide bismuthique, présenté à la Société chimique russe. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 507. Année 1882.

MEUNIER (S.). — Dissolution de quelques oxydes métalliques dans la potasse (oxyde de bismuth). *Comptes rendus*, t. LX, p. 557 et 1233. Année 1865.

MICHAELIS (A.). — Sur les dérivés organiques du bismuth et l'atomicité de cet élément. *Deutsch. Chem. Gesellsch*, t. XX, p. 52, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 554. Année 1887.

MICHELI (A.) et A. POLIS. — Sur la triphénylbismuthine et ses dérivés. *Deutsch, Chem. Gesellsch*, t. XX, p. 54, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 605. Année 1887.

MUIR (PATT). — Sur les combinaisons du bismuth. *Chemical News*, t. XXXII, p. 277, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 554. Année 1876.

— Sur quelques composés du bismuth. *Chemical News*, t. XXXIII, p. 199, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 168. Année 1876.

— Sur quelques combinaisons du bismuth. *Journal of the chemical Society*, t. I, p. 144, et t. II, p. 12. Année 1876.

— Dosage volumétrique du bismuth. *Journal of the chemical Society*, t. II, p. 483. Année 1876.

— Sur quelques composés du bismuth. *Journal of the chemical Society*, 1877, t. I, p. 24 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 161. Année 1877.

MUIR (PATT). — Sur quelques composés du bismuth. *Journal of the chemical Society*, 1877, t. I, p. 645, et t. II, p. 40, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 215. Année 1877.

— Sur quelques composés du bismuth. *Journal of the chemical Society*, t. II, p. 128. Année 1877.

— Sur quelques composés du bismuth. *Chemical News*, t. XXXV, p. 216, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXX, p. 118. Année 1878.

— Dosage du bismuth à l'état de phosphate. *Chemical News*, t. XXXVI, p. 211. Année 1878.

— Sur le bismuth et sur les combinaisons du bismuth. *Journal of the chemical Society*, t. XXXIX, (1), p. 21. Année 1881.

MUIR PATT (G.-B.) HOFFMEISTER et C.-E. ROBBS. — Sur les composés du bismuth. *Journal of the chemical Society*, t. XXXIX, (2), p. 21, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVIII, p. 498. Année 1882.

N

NICKLÈS. — Recherches sur le polymorphisme. *Ann. Chim. Phys.* (3), t. XXXIX, p. 410. Année 1853.

— Sur les bromures et les iodures définis de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 837. Année 1859.

— Sur l'isomorphisme du bismuth, de l'antimoine et de l'arsenic. *Comptes rendus*, t. L, p. 872, et *Journal de Pharmacie*, (3), t. XXXIX, p. 116. Année 1860.

— Sur les relations d'isomorphisme qui existent entre le bismuth et l'antimoine. *Comptes rendus*, t. I, p. 1097. Année 1860.

— Sur les combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Comptes rendus*, t. LII, p. 396. Année 1861.

NILSON (L.-F.). — Sur les sels de l'acide sélénieux (sélénite de bismuth). *Bull. Soc. chim.*, XXI, p. 155. Année 1874.

NYLANDER (E.). — Action d'une solution alcaline de bismuth sur le sucre contenu dans l'urine. *Zeitsch, für Physiologische Chemie*, t. VIII, p. 175, et *Zeitsch. Analyt. Chem.*, p. 440. Année 1884.

O

ODLING. — Sulfate de bismuth. *Cours de Chimie* (traduction française), t. I, p. 371.

P

PATERA (A.). — Nouveau procédé métallurgique pour la séparation du bismuth et du plomb. *Dingler, polytech. Journal*, t. CLIII, p. 423, et *Répertoire de chimie pure et appliquée*, t. I, p. 513. Année 1858.

PEARSON. — Dosage du bismuth à l'état de chromate. *Philosophical Magazine*, t. XI, p. 204.

Pelletier. — Cinquième mémoire sur le phosphore, faisant suite aux combinaisons du phosphore avec les autres substances métalliques (bismuth phosphoré). *Annales de Chimie*, (1), t. XIII, p. 121. Année 1792.

Poggendorff. — Note sur la polarité diamagnétique (du bismuth). *Pogg. Ann.* (3), t. LXXIII, p. 475 et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXVI, p. 475. Année 1847.

Poli. — Expérience de M. Poli sur du bismuth mêlé avec du sublimé corrosif, d'où il tira une poudre de couleur de perle fine. *Mémoires de l'Académie*, p. 40. Année 1713.

Pott. — *Exercitationes chymicæ de Wismutho*. Année 1739.

Pouchet (L.-E.). — Le nouveau titre des matières d'or et d'argent comparé à l'ancien, avec une méthode facile pour connaître les différents degrés d'alliage des divers métaux (bismuth); les tables des pesanteurs spécifiques qui y correspondent, celle du prix du gramme dans la proportion de ceux du marc, de l'once et du karat. *Annales de Chimie*, (1), t. XXVII, p. 99. Année 1798.

Puscher. — Dépôt galvanique de bismuth sur laiton. *Dingl. polyt. Journal*, t. CXCV, p. 375, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 477. Année 1870.

Q

Quesneville fils. — Moyen constant pour obtenir avec le bismuth de belles cristallisations. *Journal de Pharmacie*, t. XVI, p. 554. Année 1830.

R

Rammelsberg. — Sur les chlorures doubles de bismuth et de potassium, de bismuth et d'ammonium. *Pogg. Ann.*, t. CVI, p. 145, et *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 290. Année 1858.

— Sur la bismuthite de la Caroline du Sud. *Pogg. Ann.*, t. LXXVI, p. 564. Année 1849.

Rath (G. de). — Séparation du bismuth et du mercure. *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 322. Année 1855.

Regnault (V.). — Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à haute température sur les métaux et sur les sulfures métalliques; essai d'une nouvelle classification des métaux d'après leur oxydabilité (Bismuth, sulfure de bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. LXII, p. 327. Année 1836.

— Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés (chaleur spécifique du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. LXXIII, p. 40. Année 1840.

Reis (A. von). — De l'emploi de quelques oxalates dans l'analyse (Oxalates de bismuth). *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 1172, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 334. Année 1882.

Riche (A.). — Recherches sur les alliages métalliques. *Comptes rendus*, t. LV, p. 143, et *Répertoire de Chimie*, p. 324. Année 1862.

— Mémoire sur le dosage du manganèse, du plomb, du cuivre, du zinc et du nickel, et sur l'analyse des alliages de ces métaux (Précipitation du bismuth par la pile). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XIII, p. 523. Année 1878.

— Recherches sur le sous-nitrate de bismuth. *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1502. Année 1878.

Riemsdyk (A. Von). — Fusibilité et volatilité des métaux (Bismuth). *Chemical News*, t. XX, p. 32. Année 1869.

— Le phénomène de l'éclair dans les essais d'or et l'influence exercée sur ce phénomène par les métaux du groupe du platine (Emploi du bismuth à la coupellation). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XX, p. 71. Année 1880.

Righi (A.). — Recherches expérimentales sur le phénomène de Hall, particulièrement dans le bismuth. *Mémoires de l'Académie de Bologne*, 1883-1884, et *Journal de Physique*, (2), t. II, p. 512, et (2), t. III, p. 127.

Ritter. — Azotates de bismuth. *Brochure de Strasbourg*. Année 1864.

Rose (H.). — Dosage du bismuth. *Traité pratique d'analyse chimique*, t. II, p. 129. Année 1843.

— Sur l'emploi du cyanure de potassium dans l'analyse chimique. *Pogg. Ann.*, t. XCI, p. 104. Année 1854.

— Sur la réduction des combinaisons du bismuth, du plomb et de l'étain à l'aide du cyanure de potassium *Journal für prak. Chem.*, t. LXI, p. 188. Année 1854.

— Dosage du bismuth à l'état métallique. *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 136. Année 1860.

— Sur la séparation de l'oxyde de bismuth des autres oxydes. *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 425. Année 1860.

Roussin. — Falsification du sous-nitrate de bismuth par le phosphate de chaux; moyen de la reconnaître. *Recueil de Médecine, de Chirurgie et de Pharmacie militaires*. Paris (3), t. XX, p. 480-482. Année 1868.

Ruge (E.). — Contribution à l'histoire des combinaisons du bismuth. *Journal für prak. Chem.*, t. XCVI, p. 115. Année 1865.

S

Sage. — Analyse de la mine de bismuth. *Mémoires de l'Académie*. Année 1780.

Salisbury (G.-H.). — Présence de l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth. *The Chicago medical Times*, t. XXXVI, p. 601-603. Année 1878.

Salkowski (H.). — Sur quelques arséniates et sur un nouveau mode de dosage du bismuth. *Journal für prak. Chem.*, t. CIV, p. 129, et *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 450. Année 1868.

Schiff (H.). — Recherches sur les oxydes de bismuth. *Ann. der Chem. und. Pharm.*, t. CXIX, p. 331, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. LXIII, p. 474. Année 1861.

Schneider (R.). — Sur l'équivalent du bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXX, p. 204, et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XXXV, p. 117. Année 1852.

— Recherches relatives au bismuth, *Pogg. Ann.*, t. LXXXVIII, p. 45. Année 1853.

— Recherches relatives au bismuth. *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 628. Année 1855.

— Sur le bisulfure et le triiodure de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CI, p. 63, et *Pogg. Ann.*, t. XCVI, p. 480, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. L, p. 487. Année 1857.

Schneider (R.) — Sur les iodosulfures de bismuth et d'antimoine. *Journal für prak. Chem.* t. LXXIX, p. 422, et *Monatsberichte der Berliner Akademie*, février 1860, et *Répertoire de chimie pure*, p. 322. Année 1860.

— Sur une nouvelle combinaison du bismuth avec l'iode et avec l'oxygène. *Journal für prak. Chem.*, t. LXXIX, p. 424, et *Monatsberichte Berliner Akademie*, février 1860, et *Répertoire de chimie pure*, p. 323. Année 1860.

— Sur l'iodure d'antimoine et sur son isomorphisme avec l'iodure de bismuth. *Pogg. Ann.*, t. CIX, p. 609. Année 1860.

— Sur les sulfoiodures de bismuth et d'antimoine. *Pogg. Ann.*, t. CX, p. 147. Année 1860.

— Oxyiodures de bismuth. *Berlin Akademie*, p. 59. Année 1860.

— Sur des sulfosels nouveaux (Sulfobismuthite de potasse). *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 461, et *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 247. Année 1869.

— Sur des sulfosels nouveaux (Sulfobismuthite de soude). *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 299, et *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 500. Année 1869.

— Action de l'acide nitrique sur le bismuth renfermant de l'arsenic et sur la préparation d'un azotate basique de bismuth exempt d'arsenic. *Journal für prak. Chem.*, (2), t. XX, p. 418, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 235. Année 1880.

Schrader. — Sur le peroxyde de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXI, p. 204. Année 1862.

Schuller (A.). — Distillation du bismuth dans le vide. *Ung. Natur. Berl.*, I, p. 64, et *Jahresb.*, p. 1550. Année 1884.

Schulzt-Sellack (C.). — Sur les sulfates (Sulfate de bismuth). *Deutsch. chem. Gesellsch*, p. 109. Année 1871.

Schwarzenberg. — Sur une combinaison de l'oxyde de bismuth avec le tartrate de potasse. *Annal. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 244. Année 1847.

Sérullas. — Bromures d'arsenic et de bismuth, et sur le bromure d'antimoine. *Ann. Chim. Phys.* (2), t. XXXVIII, p. 318. Année 1828.

Smedt (De). — Préparation du sous-nitrate de bismuth. *Bulletin de thérapeutique*. Année 1863.

Smith (E.-F.). Purification du bismuth. *Pharm. Centralhalle*, t. XVII, p. 379, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 329. Année 1877.

— Électrolyse des solutions de bismuth. *American chemical Journal*, t. V, p. 207 et *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 615. Année 1884.

Souchay et Lenssen. — Oxalates de bismuth. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CV, p. 245. Année 1858.

Spring. — Sur la dilatation, la chaleur spécifique des alliages fusibles et leurs rapports avec la loi de la capacité des atomes des corps simples et composés pour la chaleur. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. VII, p. 178. Année 1876.

— Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression (soudure du bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. XXII, p. 184. Année 1881.

— De l'action de la pression sur les corps solides en poudre. *Bull. Soc. chim.*, t. XL, p. 527. Année 1883.

Stolba (F.). — Sur la cristallisation de quelques métaux (Cristallisation du bismuth), *Journal für prak. Chem.*, t. XCVI, p. 178, et *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 109. Année 1865.

Stomeyer (A.). — Sur les oxydes de bismuth. *Pogg. Ann.*, t. XXVI, p. 548. Année 1832.

— Sur la séparation du bismuth et du plomb. *Pogg. Ann.*, t. XXVI, p. 553. Année 1832.

Suckow. — Sur un minerai de bismuth du Fichtelbirge. — *La décomposition des roches par l'atmosphère, considérée dans ses rapports avec l'agriculture et la technologie*, in-8°. Weimar, année 1858.

Svanberg. — Expériences sur le pouvoir thermo-électrique du bismuth et de l'antimoine cristallisé. *Comptes rendus*, t. XXXI, p. 250. Année 1850.

T

Tamm (H.). — Sur l'essai qualificatif du bismuth, son extraction et sa séparation du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine et du plomb. *Chemical News*, t. XXV, p. 85 et 100, et *Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 134. Année 1872.

Thalen (R.). — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques (Spectre du bismuth). *Nova act. Reg. Soc. chim. Upsal*, (3), t. VI et *Ann. Chim. Phys.*, (4), t. XVIII, p. 235. Année 1869.

Thomsen (G.). — Chaleur de formation des chlorures et des oxydes d'antimoine et de bismuth. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 39 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 598. Année 1883.

Thürach (H.).— Purification du bismuth. *Journal für prak. Chem.*, t. XIV, p. 309 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 39. Année 1877.

Tribe (A.). — Sur la solidification de l'eau et du bismuth. *Journal of the chemical Society*, nouv. série, t. VI, p. 71, et *Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 309. Année 1868.

U

Underhill (G.-W.). — Sur le sous-nitrate de bismuth souillé d'arsenic. *The Cincinnati Lancet and Observations*. Nouv. série, t. I, p. 231-234. Année 1878.

V

Valenciennes (A.). — Note relative à la métallurgie du bismuth. *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. I, p. 397 et *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, p. 426. Année 1874.

Verneuil (A.). — Sur la préparation du sulfure de calcium à phosphorescence violette (Influence du sous-nitrate de bismuth sur cette phosphorescence). *Comptes rendus*, t. CIII, p. 600, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVI, p. 302, et t. XLVII, p. 739. Année 1886.

Vincent (C.). — Réactions produites par la dissolution aqueuse de propylamine avec les sels métalliques (Sels de bismuth). *Bull. Soc. chim.*, t. XLVI, p. 288. Année 1886.

Vohl (H.). — Sur l'emploi de l'hyposulfite de soude en chimie analytique (Séparation du bismuth). *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCVI, p. 241. Année 1855.

W

WALROTH (K.-A.). — Action du sel de phosphore sur divers oxydes (Phosphates de bismuth). *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 319 et 322. Année 1883.

WARWINSKY et KOBELL. — Recherches du bismuth. *Newes Jahr für Pharm.*, d'après *Upsala Läk Förhand*, t. VIII, (5), p. 326, et *Annuaire pharmaceutique*. Année 1874.

WEBER (R.). — Remarque sur les combinaisons du bismuth avec le chlore, le brome et l'iode. *Pogg. Ann.*, t. CVII, p. 596, 1859, n° 8, et *Répertoire de Chimie pure*, p. 12. Année 1860.

WENZEL. — Phosphates de bismuth. *Verwandtschaft*, p. 177.

WIEDEMANN et FRANZ. — Mémoire sur la conductibilité calorifique des métaux (Bismuth). *Pogg. Ann.*, t. LXXXIX, p. 1 et *Ann. Chim. Phys.*, (3), t. XLI, p. 107. Année 1853.

WIROUBOFF. — Mémoire sur les ferrocyanures (Ferrocyanure de bismuth). *Ann. Chim. Phys.*, (5), t. VIII, p. 448, et *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 169. Année 1876.

WOOD (C.). — Sur un nouvel alliage très fusible. *Journal of the Franklin Institute Philadelphia*, t. XL, p. 126 et *Répertoire de Chimie appliquée*, t. II, p. 313. Année 1860.

— Liqueur de bismuth (Citrate de bismuth ammoniacal), *Year Book of Pharm.*, p. 614. Année 1871.

Y

YVON. — Sur les azotates de bismuth. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1161. Année 1877.

TABLE DES MATIÈRES

Généralités.

Combinaisons du bismuth avec les métaux.

Combinaisons du bismuth avec les métalloïdes.

Combinaisons du bismuth avec le chlore, le brome, l'iode, le fluor.

Combinaisons du bismuth avec le phosphore et l'arsenic.

Combinaisons de bismuth avec le carbone.

Sels de bismuth.

Combinaisons organométalliques du bismuth.

Caractères et dosage du bismuth et de ses composés.

Séparation du bismuth et des autres métaux.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES (*)

A

(*) Les nombres imprimés en caractères gras se rapportent à la bibliographie.

B

C

D

E

F

G

H

I

K

L

M

N

O

P

R

S

T

V

W

PARIS. — IMP. C. MARPON ET E. FLAMMARION, RUE RACINE, 26.